Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

182. BAND, 3. HEFT

MIT 14 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 27. JUNI 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 182 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 3

Originalabhandlungen

Seite

Egger, K., Unterscheidung von Glykosidtypen der Flavonole durch Polyamid-Dünnschichtchromatographie. Mit 3 Textabbildungen 161

Ziegler, M., Extraktiv-photometrische Trennverfahren für Gold. I. Die Extraktion von Gold als Polyäthylenglykol-goldchlorid. Mit 3 Textabbildungen 166

Deshmukh, G. S., V. D. Anand und C. M. Pandey, Spectrophotometric Determination of Cobalt with Cobaltone-I (p-Nitrophenylhydrazone of Diacetylmonoxime). With 4 Figures in the Text 170

Schneer, A., T. Halmos und T. Székely, Über die Bestimmung des Borgehaltes von Disiliciumhexachlorid 178

Spauszus, S., C. Schwarz und H.-J. Weigel, Die gravimetrische Phosphorbestimmung in wolframhaltigen Stählen 184

Hoffmann, E., Determination of Phenylmercuric Compounds and Total Mercury in Paints 193

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Botanischen Institut der Universität Heidelberg

Unterscheidung von Glykosidtypen der Flavonole durch Polyamid-Dünnschichtchromatographie

Von
KURT EGGER

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 18. Januar 1961)

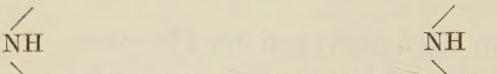
Violaceen[13], Primulaceen[11] und Ranunculaceen[4] sind in unserem Institut Gegenstand physiologisch-chemischer und chemotaxonomischer Untersuchungen. Das hierbei beobachtete Merkmal ist die Ausbildung chymochromer Pigmente, der Flavonolglykoside und Anthocyane. Alle 3 Familien weisen eine Reihe noch nicht bekannt gewordener Glykoside auf, die 2, 3 und in wenigen Fällen 4 Zuckermoleküle je Flavonolmolekül enthalten. Wie sind diese Zucker mit dem Flavonol verknüpft? Läßt sich über das Glykosidierungsmuster auch schon vor der Isolierung und ohne genaue Kenntnis der Zucker eine zuverlässige Aussage gewinnen?

Papierchromatographisch kann der ungefähre Zuckergehalt des Moleküls aus den R_f-Werten erschlossen werden. Der Zirkontest entscheidet, ob die Hydroxylgruppe am C_3 frei oder glykosidisch gebunden ist. Über eine Methode, die darüber hinaus gestattet, 3-Monoside, 3-Bioside und 3,n-Glykoside sicher und schnell zu unterscheiden, soll im folgenden berichtet werden.

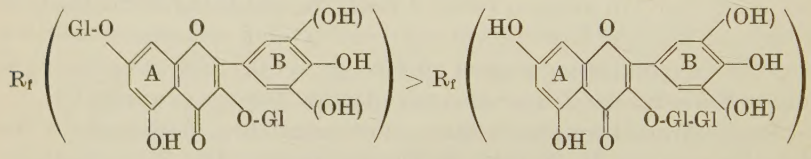
Die Lösung dieser analytischen Aufgabe gelang durch Anwendung der Perlon-Dünnschichtchromatographie. Die ersten Hinweise auf die Verwendbarkeit des Polyamids zur Chromatographie gehen auf CARELLI, LIQUORI u. MELE[1] zurück. Für präparative Zwecke benutzt wurde Polyamid erstmals von GRASSMANN u. Mitarb.[5], insbesondere zur Auftrennung natürlicher Gerbstoffgemische. Die Übertragung auf das Gebiet der Flavonoide und die Ausarbeitung von Dünnschichtmethoden wurde schließlich von HÖRHAMMER u. Mitarb.[6–9] durchgeführt. Über die Trennung von Chalkonen und Flavanonen berichtete NEU[10].

Die entscheidenden Gesetzmäßigkeiten, die sich bei den Untersuchungen der genannten Autoren ergaben, sind: Das Rückhaltevermögen des Polyamids für phenolische Substanzen, das durch H-Brückenbindung zur Amidgruppe bedingt ist, hängt in erster Linie von der Zahl der einander nicht unmittelbar benachbarten OH-Gruppen ab. Orthodihydroxygruppen und die Pyrogallolstruktur wirken annähernd wie eine einzige Hydroxylgruppe. Es werden sich also Myricetin, Quercetin und Kaemp-

ferol sehr ähnlich verhalten. Die Eluierung einer adsorbierten Substanz wird bewirkt durch ihre Verdrängung von der Amidgruppe durch die Lösungsmittelmoleküle:



Für die Wirksamkeit gibt HÖRHAMMER eine Affinitätsreihe an: Wasser<Äthanol<Methanol<Aceton<NaOH dil.<Formamid<Dimethylformamid. Flavonolaglykone werden stark zurückgehalten, während Glykoside leichter eluierbar sind. Es genügt hier, zur Erzielung geeigneter Wanderungswerte Gemische der beiden mildesten Eluierungsmittel, Wasser und Äthanol, zu verwenden. Starke Unterschiede im R_f-Wert sind dann zu erwarten, wenn die Zahl der wirksamen freien OH-Gruppen verschieden ist, wie bei den 3-Biosiden und 3,7-Diglykosiden; hierbei sollte es gleichgültig sein, ob sich am B-Ring eine, zwei oder drei OH-Gruppen befinden:



Methode. Perlon-Dünnschichten (Polyamid PP 15/Sp der BASF Ludwigshafen) wurden auf Glasplatten der Größe 12×22 cm aufgetragen. Zum Entwickeln wurden die Platten in einfache Gläser entsprechender Größe, die das Fließmittel in etwa 2 cm hoher Schicht enthielten, eingestellt. Um eine Zerstörung der Schicht beim Auftragen der Proben zu vermeiden, wurden die Platten erst kurz in das Fließmittel gestellt und dann die Proben auf die feuchten Startpunkte aufgetragen; sofort anschließend erfolgte die endgültige Entwicklung: Entwicklungsdauer 2—3 Std, Steighöhe 20 cm, Temperatur 21±1° C.

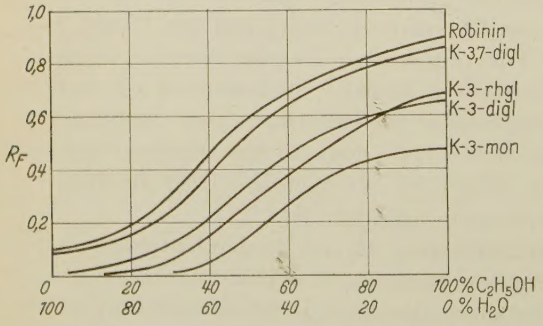


Abb. 1. R_f-Werte einiger Kaempferolglykoside in Äthanol-Wassergemischen, als Funktion des Mischungsverhältnisses dargestellt. Kaempferol-3-arabinosid, 3-glucosid und 3-rhamnosid ergeben dieselbe Kurve (mit K-3-mon bezeichnet). -digl = diglucosid, -rhgl = rhamnoglucosid. Die 3,7-Glykoside haben auffallend hohe R_f-Werte

Ergebnisse. In einer Reihe von Äthanol-Wassermischungen wurden zunächst für 5 Kaempferolglykoside die R_f-Werte als Funktionen des Mischungsverhältnisses ermittelt, um einen allgemeinen Überblick zu erhalten. In Abb. 1 sind diese Funktionen dargestellt.

Eine brauchbare Verteilung der R_f-Werte liegt danach

bei einem Verhältnis Äthanol:Wasser = 3:2 vor. Die in diesem Gemisch für 14 Glykoside erzielten Daten sind in der Tabelle, Spalte 1, zusammengestellt.

Die Zeichnung der Flecken und die Trennung komplizierterer Gemische sind in diesem Fließmittel noch unbefriedigend. Sie lassen

Tabelle. *R_f-Werte verschiedener Glykoside in den Gemischen*
1. Äthanol-Wasser (3:2), 2. Wasser-Äthanol-Acetylaceton (4:2:1), 3. Wasser-Äthanol-Äthylmethylketon-Acetylaceton (13:3:3:1), je im Polyamid-Dünnschichtchromatogramm. Die Spalten 4 und 5 geben Vergleichswerte des Papierchromatogramms: 4 = Partridgegemisch, 5 = $CHCl_3$-Eisessig (2:3), wassergesättigt. Substanzen: K = Kaempferol, Q = Quercetin, My = Myricetin, rh = -rhamnosid, arab = -arabinosid, gluc = -glucosid, gal = galactosid. Wanderungswerte in $R_f \cdot 100$

	Substanzgemisch:	R_f-Werte				
		Perlon			Papier	
		1	2	3	4	5
1	K-3-rh	22	22	15	73	64
2	K-3-arab	22	22	15	72	60
3	K-3-gluc	22	22	15	62	54
4	K-3-rhgluc	32	37	27	52	48
5	K-3-digluc	39	51	32	20	28
6	K-3,7-digluc*	57	63	53	30	31
7	K-3-rhgal-7-rh	66	65	60	35	51
8	Q-3-rh	22	22	15	60	48
9	Q-3-gluc	22	22	15	51	42
10	Q-3-rhgluc	32	39	29	40	40
11	Q-3-rhgluc-7-rh**	72	67	62	36	24
12	My-3-rh	22	22	15	48	33
13	My-3-gluc	22	22	15	35	25
14	My-3-rhgluc-7-rh***	72	67	62	25	12

* Isoliert aus Blüten von Paeonia albiflora,

** und *** isoliert aus Blüten von Viola wittrockiana. Die R_f-Werte sind Mittelwerte zahlreicher Versuche, sie unterliegen einer Schwankung von etwa $\pm 7\%$ und sind unter anderem von der Schichtdicke abhängig. Die Werte in Abb. 1 entstammen einer einmaligen Versuchsreihe und stimmen nicht völlig mit denen der Spalte 1 überein.

sich durch geeignete Zusätze stark verbessern. Als wirksam erwiesen sich Äthylmethylketon und Acetylaceton. Die hiermit erhaltenen Werte — die denen des Äthanol-Wassergemisches annähernd entsprechen — sind in der Tabelle, Spalten 2 und 3, zusammengefaßt. Zum Vergleich sind schließlich in derselben Tabelle, Spalten 4 und 5, die papierchromatographischen Daten für Partridge-Gemisch und Chloroformgemisch[2,3] wiedergegeben.

Außer den aus der Literatur bekannten Substanzen sind einige Glykoside mit in die Tabelle aufgenommen worden, deren Analyse zur Zeit hier

durchgeführt wird. Über sie (Kaempferol-3,7-diglucosid, Myricetin- und Quercetin-3-rhamnogluco-7-rhamnosid) wird an anderer Stelle in Kürze berichtet[4,13].

Diskussion der R_f-Werte

Um die R_f-Beziehungen deutlich zu machen, sind die auf Perlon erzielten Daten mit denen des Papierchromatogramms graphisch in Abb. 2 verglichen. Abb. 3, die Photographie eines Dünnschichtchromatogrammes, zeigt den im Experiment zu erreichenden Effekt.

Diesen Abbildungen lassen sich die analytisch belangvollen Gesetzmäßigkeiten entnehmen, die sich auf die Glykoside von Myricetin, Quercetin und Kaempferol beziehen:

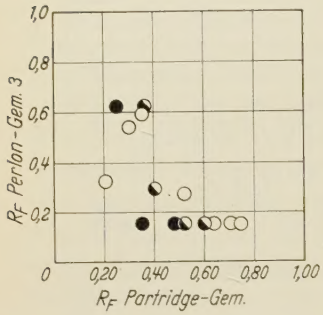


Abb. 2. Erkennung der Glykosidierungsart durch Vergleich der R_f-Werte verschiedener Glykoside im Perlon-Dünnschichtchromatogramm (Ordinate, R_f-Werte nach der Tabelle, Spalte 3) und im Papierchromatogramm (Abszisse, R_f-Werte nach der Tabelle, Spalte 4). Schwarz: Myricetinglykoside; schwarz-weiß: Quercetinglykoside; weiß: Kaempferolglykoside. Gruppe mit $R_{f(Perlon)}$ um 0,60 = 3,7-Glykoside, mit $R_{f(Perlon)}$ um 0,30 = 3-Bioside, mit $R_{f(Perlon)}$ um 0,15 = 3-Monoside

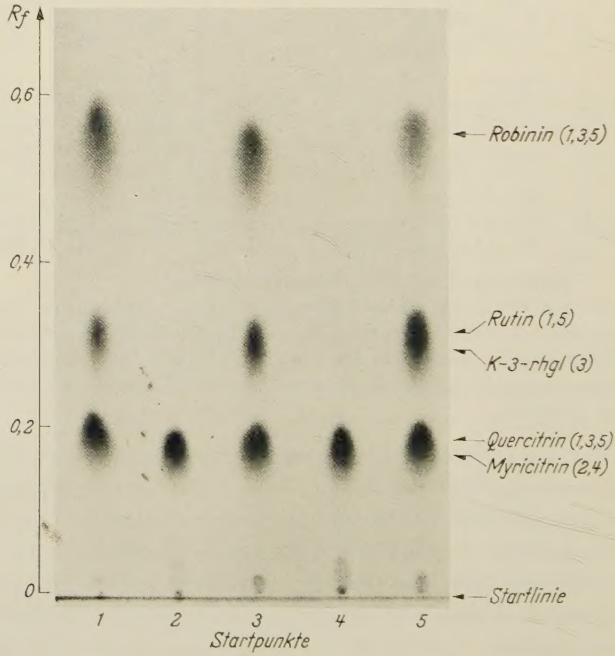


Abb. 3. Dünnschichtchromatogramm, das die Trennung der Glykoside in drei Gruppen zeigt. Entwickelt mit Gemisch 3, vgl. Tabelle. Chromatogramm unbehandelt im auffallenden UV-Licht photographiert

1. Das Aglykon ist ohne merklichen Einfluß auf den Wanderungswert. Dieser wird weitgehend vom Glykosidierungsmuster bestimmt.

2. Alle 3-Monoside verhalten sich gleich. Hier spielt es keine Rolle, ob Glucose, Arabinose oder Rhamnose vorliegt. Die R_f-Werte sind relativ niedrig.

3. Die 3-Bioside wandern rascher als die Monoside. Dabei unterscheiden sich die Rhamnoglucoside etwas von den Diglucosiden: Letztere haben einen höheren R_f-Wert als die Rhamnoglucoside (vgl. Anmerkung).

4. Beim Übergang zu den 3,7-Glykosiden, die sich untereinander nur wenig unterscheiden, tritt ein Sprung im R_f-Wert auf (Abb. 3). Sie erreichen die höchsten Wanderungswerte und werden auf der Säule bereits mit Wasser allein eluiert (vgl. Anmerkung).

Werden zu analysierende Proben zusammen mit den Testsubstanzen Robinin, Rutin und Quercitrin im Dünnschichtchromatogramm entwickelt, so läßt sich sofort erkennen, welche Glykosidtypen in der Probe enthalten sind. In Kombination mit anderen chromatographischen Tests sind somit schon vor der Isolierung weitgehende Aufschlüsse über den Aufbau von Glykosiden zu gewinnen.

Anmerkung zu 3. In Blüten von Primula obconica finden sich Glykoside, denen nach Untersuchungen von Reznik[11] die Struktur von Kaempferol-3-tri- und 3-tetraglucosiden zukommt, doch ist der endgültige Beweis noch im Gange. Sie zeigen, daß die R_f-Werte von 3-Oligosacchariden nicht mehr wesentlich über die der 3-Diglucoside steigen, so daß der Sprung zu den 3,7-Glykosiden durch sie nicht überbrückt wird. In Gemisch 3 z. B. erhält man:

$R_f$digl: 0,32, $R_f$trigl: 0,36, $R_f$tetragl: 0,38 (vgl. dazu[11] u. [14]).

Anmerkung zu 4. Bei den hier gewählten Beispielen handelt es sich um 3,7-Glykoside. Es ist natürlich zunächst nicht zu erkennen, ob Zucker etwa bei Kaempferol in 5,7- oder 4′-Stellung verknüpft ist. Bei Quercetinglykosiden läßt sich unterscheiden, ob sich der 2. Zuckerrest am A-Ring oder B-Ring befindet: Bei Glykosidierung am B-Ring ändert sich das Verhalten der Verbindung gegen Benedict's Reagens: sie gibt jetzt Kaempferolreaktion, das heißt Fluorescenz im UV-Licht, während bei freien Orthodihydroxygruppen Absorption eintritt (vgl. dazu[12]).

Zusammenfassung

14 Glykoside der Aglykone Kaempferol, Quercetin und Myricetin werden auf ihr Verhalten im Perlon-Dünnschichtchromatogramm geprüft. Es wird gezeigt, daß 3-Monoside, 3-Bioside und 3,7-Glykoside scharf voneinander getrennt werden und an den stark verschiedenen R_f-Werten erkannt werden können. Der Einfluß des Aglykons ist gering; der entscheidende Faktor für den R_f-Wert ist die Glykosidierung.

Summary

14 glycosides of the aglycons quercetin, kaempferol and myricetin were examined for their behaviour in chromatography with polyamide. The results show that the 3-monosides can be easily differentiated from the 3-biosides, as well as from both the 3,7-glycosides, by their sharply

different R_f-values. The influence of the aglycon is small; the decisive factor for the R_f-value is the glycosidation.

Herrn Prof. Dr. L. HÖRHAMMER, Herrn Doz. Dr. H. WAGNER und Herrn Dr. W. LEEB, München, danke ich sehr für die freundlicherweise erteilte praktische Einführung in die Polyamid-Dünnschichtchromatographie, sowie für die Überlassung einer Probe von Kaempferol-3-rhamnoglucosid. Die Durchführung der hier dargestellten Versuche hielt sich eng an die in den Münchner Laboratorien entwickelten Verfahren.

Die Untersuchungen wurden von der Görres-Gesellschaft zur Pflege der Wissenschaften und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert, wofür an dieser Stelle gedankt sei. Der BASF Ludwigshafen danke ich für die großzügige Überlassung des Polyamids.

Literatur

[1] CARELLI, V., A. M. LIQUORI u. A. MELE: Nature (London) **176**, 70 (1955). — [2] EGGER, K.: diese Z. **171**, 96 (1959/60). — [3] EGGER, K.: J. Chromatogr., **5**, 74 (1961). — [4] EGGER, K.: Z. Naturforsch. **1961**, im Druck. — [5] GRASSMANN, W., H. ENDRES, W. PAUCKNER u. H. MATHES: Chem. Ber. **90**, 1125 (1957); vgl. diese Z. **161**, 77 (1958). — [6] HÖRHAMMER, L., u. H. WAGNER: Pharmaz. Ztg. **104**, 783 (1959). — [7] HÖRHAMMER, L., H. WAGNER, J. IZQUIREDO u. H. ENDRES: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **291/63**, 269 (1958); vgl. diese Z. **166**, 397 (1959). — [8] HÖRHAMMER, L., H. WAGNER u. W. LEEB: Naturwissenschaften **44**, 513 (1957); vgl. diese Z. **162**, 150 (1958). — [9] LEEB, W.: Diss. München 1959. — [10] NEU, R.: Nature (London) **182**, 660 (1958). — [11] REZNIK, H.: Flora **1961**, im Druck. — [12] REZNIK, H., u. K. EGGER: diese Z., in Vorbereitung. — [13] REZNIK, H., u. K. EGGER: Biochem. Z. **1961**, im Druck. — [14] *Anmerkung bei der Korrektur.* Inzwischen sind von J. B. HARBONE Kaempferoldi- und -tri-glucosid aus Primula sinensis beschrieben worden (J. B. HARBONE in: Phenolices in Plants in health and disease, by J. B. Pridham, Pergamon Press 1960).

Dr. K. EGGER, Botanisches Institut der Universität, Heidelberg, Hofmeisterweg 4

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Extraktiv-photometrische Trennverfahren für Gold

I. Die Extraktion von Gold als Polyäthylenglykol-goldchlorid

Von

MAX ZIEGLER

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 16. Februar 1961)

Die Flüssig-flüssig-Extraktion von Übergangsmetallchloriden aus stark salzsauren Lösungen zeigt bei Benutzung von Äthern im allgemeinen nur eine geringe Selektivität. So werden Eisen(III)-salz und Gold(III)-salz aus 6 m salzsauren Lösungen fast in gleichem Maße gut extrahiert[1].

Benutzt man jedoch zur Oxoniumsalzbildung von Acidokomplexen und zu ihrer Extraktion verschiedene Reagentien, so kann, wie nachstehend für Gold gezeigt wird, auch eine brauchbare Selektivität erreicht werden. Hierbei fungiert Polyäthylenglykol (PAG) als Oxoniumsalz, Methylenchlorid als Extraktionsmittel[2], und Eisen(III)-salz wird nicht ausgeschüttelt, da es ein vergleichsweise geringes Komplexbildungsvermögen hat.

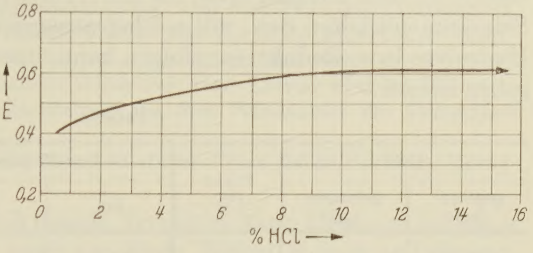


Abb. 1. Abhängigkeit der Extraktion vom Salzsäuregehalt

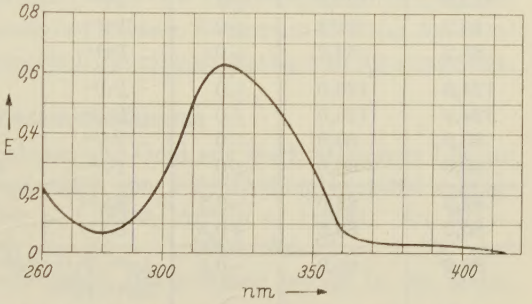


Abb. 2. Absorptionsspektrum des Komplexes $[AuCl_4]^-$ in nichtwäßriger Phase

Die Extraktionsbedingungen. Als Folge der mit steigender Konzentration an Salzsäure zunehmenden Ausbildung des Komplexes $[AuCl_4]^-$ steigt die Extrahierbarkeit des Goldes in gleicher Richtung bei Gegenwart von PAG-400 an, während bei Fehlen des letzteren eine Extrahierbarkeit mit Methylenchlorid nicht besteht. Bei einer Messung der Farbintensität bei 320 nm ist bei konstanter Goldkonzentration der wäßrigen Phase von einem Gehalt ab 10% konz. Salzsäure kein Ansteigen der Extraktion mehr meßbar (Abb. 1). Unter dieser konstanten Bedingung erfolgte die Extinktionsmessung im Absorptionsmaximum (Abb. 2) in Quarzküvetten. Die Aufstellung der Eichkurve (Abb. 3) zeigt, daß das Lambert-Beersche Gesetz im Bereich von 25 μg bis etwa 300 μg Au/10 ml CH_2Cl_2 erfüllt wird.

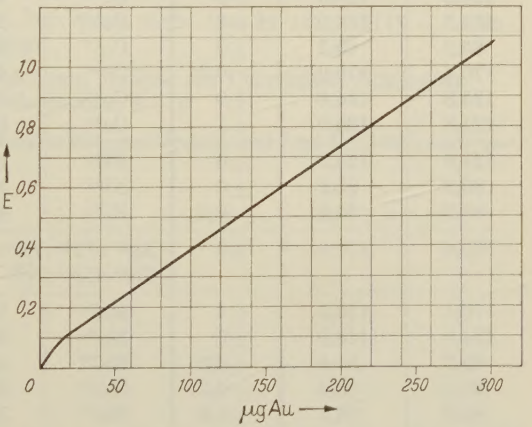


Abb. 3. Eichkurve für die Bestimmung des Goldes als PAG-Goldchlorid. 320 nm, l = 20 mm

Bei der Herstellung von Verdünnungsstufen der Goldchloridlösungen ist besonders darauf zu achten, daß das Einpipettieren der Lösungen stets in Kolben erfolgen muß, die kein reines Wasser, sondern verdünnte Salzsäure enthalten bzw. mit solcher ausgespült sind, weil sonst schnell Hydrolyse bzw. Reduktion erfolgen kann, die zu Minderbefunden Anlaß geben könnte.

Tabelle

Gold		Fehler	Begleitionen		Au^{3+}:Fremdion
gegeben (μg)	gefunden (μg)	(%)	Ion	mg	1:x
170,0	170,0	±0	Pt^{4+}	7,6	1:50
124,8	125,0	±0	Pt^{4+}	14,5	1:100
85,2	85,2	±0	Pt^{4+}	7,6	1:100
85,2	85,2	±0	Pt^{4+}	19,8	1:200
124,8	125,0	±0	Pd^{2+}	9,6	1:75
124,8	125,0	±0	Pd^{2+}	17,5	1:200
60,0	60,0	±0	Pd^{2+}	61,8	1:1000
60,0	60,0	±0	Pd^{2+}	192,0	1:3000
85,2	85,0	−0,2	Rh^{3+}	46,1	1:50
85,2	85,6	+0,5	Rh^{3+}	69,2	1:75
85,2	85,0	−0,2	Au^{3+}:Pt^{4+}:Pd^{2+}:Rh^{3+}:Fe^{3+}		1:100:200:50:200
85,2	85,4	+0,2	Au^{3+}:Pt^{4+}:Pd^{2+}:Rh^{3+}		1:100:700:40
124,8	124,8	±0	Co^{2+}	124,0	1:1000
124,8	124,0	−1	Co^{2+}	240,0	1:2000
85,2	85,2	±0	Co^{2+}	387,0	1:4500
170,4	170,0	−0,3	Co^{2+}	465,0	1:2750
124,8	124,8	±0	Co^{2+}	460,0	1:3500
124,8	126,0	+1	Co^{2+}	620,0	1:5000
124,8	125,0	±0	Ni^{2+}	135,0	1:1000
85,2	85,2	±0	Ni^{2+}	175,0	1:2000
85,2	84,8	−0,5	Ni^{2+}	428,0	1:5000
170,4	170,5	±0	Au^{3+}:Pt^{4+}:Pd^{2}:Fe^{3+}:Co^{2+}:Ni^{2+}		1:20:40:50:50:50
170,4	170,5	±1	Mn^{2+}	118	1:1000[1]
124,8	126,0	±0	Mn^{2+}	246	1:2000
85,2	85,6	±0,5	Mn^{2+}	425	1:5000
85,2	85,0	−0,3	Mn^{2+}	650	1:7500
85,2	85,4	+0,3	Mn^{2+}	850	1:10000
85,2	85,6	+0,5	Au^{3+}:Co^{2+}:Ni^{2+}:Mn^{2+}		1:1500:1000:1000
85,2	85,0	−0,2	Fe^{3+}	89	1:1000
85,2	85,4	+0,2	Fe^{3+}	170	1:2000
85,2	85,4	+0,2	Fe^{3+}	445	1:5000
170,0	171	+0,5	Fe^{3+}	445	1:2500

[1] Zusatz von 7 ml PAG-400 bei Gegenwart größerer Mengen von Mn^{2+}.

Arbeitsvorschrift. Die Probelösung, welche maximal 3 ml konz. Salpetersäure enthalten darf und mindestens 12% konz. Salzsäure enthalten muß, wird auf 100 ml verdünnt und nach dem Zusatz von 5 ml PAG-400* 3mal mit Methylenchlorid im Schütteltrichter mit kurzem Rohransatz (3 ml, 2 ml und 2 ml CH_2Cl_2) extrahiert. Die vereinigten nichtwäßrigen Phasen filtriert man durch ein Filterflocken-Stopffilter (Glastrichter) in einen Meßkolben von 10 ml Inhalt und wäscht das Filter mit Methylenchlorid aus. Die so erhaltene wasserfreie klare Lösung wird bei 320 nm in Quarzküvetten gegen die Ausschüttelung aus dem Blindansatz der Reagentien photometriert.

Reagentien. Polyäthylenglykol-400 (Lieferfirma Fluka-Buchs/Schweiz), Methylenchlorid/Merck Nr. 6050.

Anwendungsbereich. Nach diesem Verfahren kann Gold von größeren Mengen von Platinmetallen sowie von Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan abgetrennt werden (siehe Tabelle), ohne die Trennungsbedingungen den Begleitelementen näher anpassen zu müssen. Es werden ab 20 μg Au/10 ml bei 3 cm Schichtdicke photometrisch gut reproduzierbare Meßwerte erzielt.

Zusammenfassung

Die Flüssig-flüssig-Extraktion von Gold aus stark salzsaurer Lösung mit Methylenchlorid bei Gegenwart von Polyäthylenglykol-400 ermöglicht die Trennungen Au:Fe = 1:5000, Au:Co = 1:5000, Au:Ni = 1:3500, Au:Mn = 1:10000, Au:Pd = 1:3000, Au:Pt = 1:200 und Au:Rh = 1:75. Die photometrische Bestimmung erfolgt in der nichtwäßrigen Phase bei 320 nm.

Literatur

[1] Mylius, F., u. C. Hüttner: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1315 (1911). — [2] Ziegler, M.: diese Z. **171**, 111 (1959/60).

Dr. M. Ziegler, Anorganisch-chem. Institut der Universität, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

* Bei Gegenwart größerer Mengen Mangan(II)-salz sind 7 ml PAG-400 erforderlich.

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Varanasi-5 (India)

Spectrophotometric Determination of Cobalt with Cobaltone-I (p-Nitrophenylhydrazone of Diacetylmonoxime)

By
G. S. Deshmukh, V. D. Anand and C. M. Pandey

With 4 Figures in the Text

(Received November 18, 1960)

p-Nitrophenyl hydrazone of diacetylmonoxime has recently been reported by Feigl and Goldstein[3] as a reagent having a selective color reaction with cobalt. Considerable further work on a number of other similar reagents has been done in these laboratories[1,2]. The new reagents all show marked sensitivity and specificity for cobalt.

It was considered worthwhile to study these reagents further for their applicability in absorptiometric estimation of cobalt. A beginning has been made with Feigl and Goldstein's* reagent. The results of the study of various parameters affecting the spectrophotometric determination of cobalt with this reagent are detailed in the following pages.

Experimental and Results

Solutions. All reagents and chemicals used in the present work were of B.D.H. Analar grade.

Cobaltone-I, was prepared according to the procedure of Feigl and Goldstein[3] and purified by repeated crystallization from ethanol to sharp m.p. A stock solution of 0.1% in absolute alcohol was prepared and used throughout.

Stock solution of cobaltous chloride was 0.01 M. The strength was checked by the anthranilate[5] procedure and further confirmed by the α-nitroso-β-naphthol method[4]. Solutions of requisite strength were prepared by suitable dilution with double distilled water as required.

A 25% ammonia solution was used for the development of color and pure sodium distilled *ether* for extraction of the excess reagent.

Apparatus. Beckman model DU Quartz spectrophotometer was employed for the optical density measurements and a Beckman Zeromatic p_H meter for the p_H recordings.

Procedure Finally Adopted

To 1—2 ml of a cobalt solution containing 0.25—5 μg per ml Co in a 25 ml beaker, were added 4 ml of ammonia and 1 ml of the reagent in that order. The beaker was kept in a refrigerator, for 20 minutes, and the solution shaken twice

* Note. For the sake of convenience only, the reagent has been given the trivial name, „Cobaltone-I" and is referred to as such in the following pages.

with 5 ml portions of ether to remove the unreacted excess of the reagent. The aqueous layer was transferred to a 10 ml measuring flask and the solution made up to the mark with distilled water. A blank was prepared from 1 ml of water, 4 ml of ammonia and 1 ml of the reagent, and subjected to similar treatment. Optical density of the colored test solution was measured against the blank at 520 nm. The optical density reading thus obtained was read in the calibration curve to find out the amount of cobalt present in the test solution.

Standardization of Conditions

Adsorption Spectra

Optical density values, for varying concentrations of cobalt, were plotted against a wide range of wave lengths (480—560 nm) to find out the

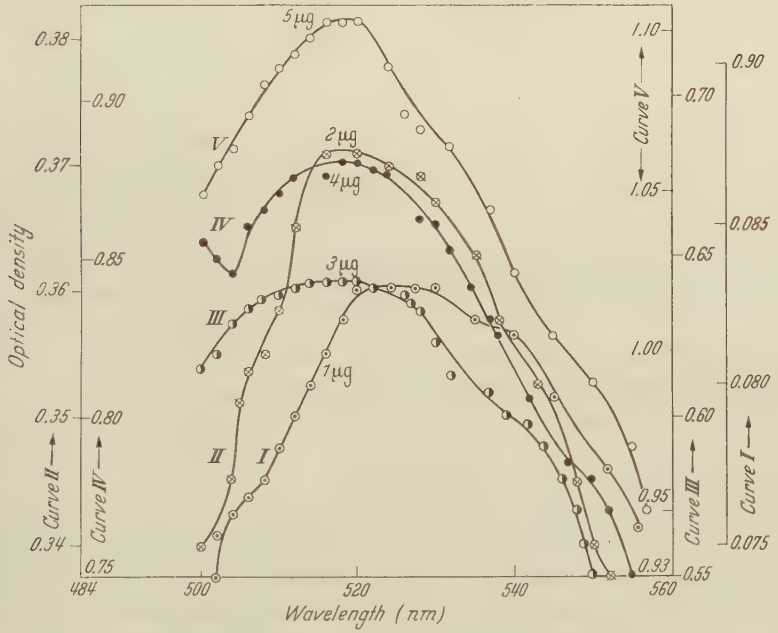


Fig. 1. Absorption spectra of cobalt complex with Cobaltone-I

region of maximum absorption. The development of color was done by adding 4 ml of ammonia and 1 ml of the reagent solution to 1 ml of cobalt solution containing 1—5 μg Co. The recordings were taken over the whole range of wave length studied within 15 minutes of the development of the colour. The range of maximum absorption for the system cobalt-cobaltone-I, observed from the peaks of the curves for different concentrations of cobalt (cf. Fig. 1), was found to lie between 515—525 nm, in the visible region of the spectrum. Absorption measurements during the present work were, accordingly, done at 520 nm.

Beer's Law

To verify whether the Beer's Law holds for the system cobalt-Cobaltone-I-ammonia, optical density readings were taken for different concentrations of cobalt ranging from 0.5—6.0 μg/ml Co, after development of the color with the reagents and the values thus obtained were plotted against concentration. Measurements were made at 520 nm. The plot of optical density against concentration, presented in Fig. 2, shows a straight line for cobalt concentrations up to 5 μg Co/ml. The Beer's Law, therefore, holds within the above concentration limits.

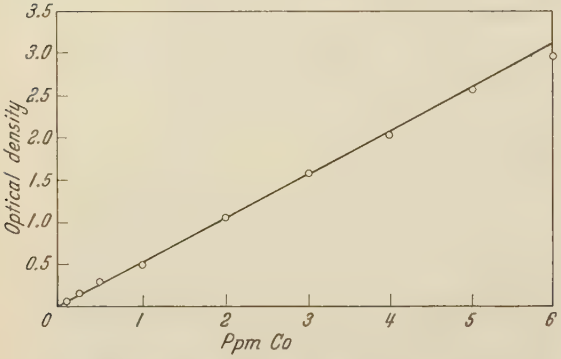


Fig. 2. Optical density-concentration plot for cobalt-Cobaltone I-complex (Validity of Beer's Law). 1 ml reagent soln. (0,1% in alcohol); 4 ml ammonia (25%); total volume 10 ml; p_H 11.8 ± 0.1; cell path 1 cm; wavelength 520 nm

Effect of Reagent Concentration

Cobaltone-I. To study the effect of variation of the reagent concentration, optical density was measured for a number of sets, each varying in concentration of Cobaltone-I. All other factors such as cobalt concentration, ammonia, wavelength etc., were kept constant. It was found that the excess of the reagent had no effect on color intensity of the system. The excess of the reagent passed into the organic layer on shaking with ether and was thus removed. 1 ml of 0.1% reagent in alcohol was used throughout the present study.

Ammonia. Both low and high concentrations of ammonia were found to have a marked effect on the color intensity. Addition of 4 ml of 25% ammonia solution was found to give reproducible results. This volume of the alkali which also brought the p_H of the system to the range 11.7—11.9 was found to be the optimum condition for this reaction.

Effect of p_H

The effect of variation of p_H on the color reaction of cobalt with Cobaltone-I was also investigated. Mixtures of 25% ammonia and 10% ammonium acetate in different proportions were used for varying the p_H of the system. Maximum optical density was recorded between the p_H range 11.7—11.9. The results obtained are graphically presented in Fig. 3.

Stability of the Colored Complex

The colored complex of cobalt with the reagent was not stable under ordinary conditions. The intensity of the color started decreasing

immediately after development. Attempts were, therefore, made to find conditions which could give a greater stability.

The decrease in the color intensity of the system was very marked in the beginning but reached a more steady value after about 1 hour as shown by the measurements recorded in Table 1.

Temperature and exposure to light were both found to affect the stability. The decrease became faster in light and was accelerated when the temperature of the system was raised. The colored complex decomposed fast in bright sunlight at a temperature of 40° C, giving a colorless product.

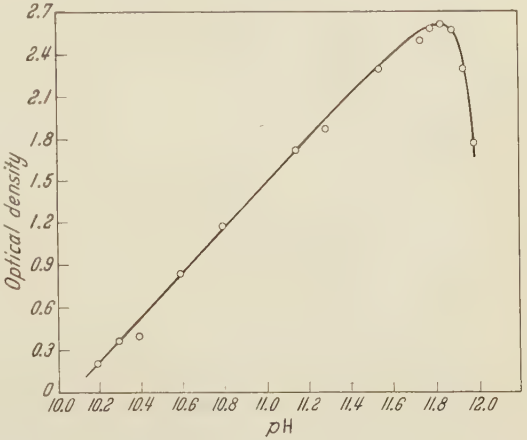


Fig. 3. Variation of optical density with pH. 1 ml cobalt soln. (5 ppm); 1 ml reagent soln. (0.1% in alcohol); 20% ammonia + 10% ammonium acetate (used for pH variation); total volume 10 ml; cell path 1 cm; wavelength 520 nm

At low temperatures, however, the system was found to be more stable. To study the effect of keeping the temperature low, a number of similar sets of cobalt complex were prepared and kept in a refrigerator. The excess of the reagent was removed from half of these before cooling, while each of the sets in the other half was subjected to ether treatment just before the optical density measurements were made. Before measurement each solution was made up to 10 ml with cold distilled water and the color intensity was measured against a blank, after regular time intervals. The results are presented in Figs. 4 A and 4 B.

Table 1. *Effect of Time on Cobalt-Cobaltone-I Complex*

Time min	Optical density	Time min	Optical density
0	0.350	30	0.275
5	0.317	40	0.267
10	0.302	50	0.265
15	0.292	60	0.265
20	0.288	120	0.260
25	0.280	180	0.255

It was evident from these observations and the curves that in the sets where the extraction of the excess reagent was done before cooling, the optical density started falling from the very beginning. Where, however, the excess reagent was extracted after cooling but just before the measurement, a gradual increase in color intensity was observed for first 20 minu-

tes. The optical density values were constant for the next twenty minutes but started to decrease on keeping for longer periods.

In all further work, the developed color complex was cooled before ether extraction of the excess reagent for a period of 20 minutes and then

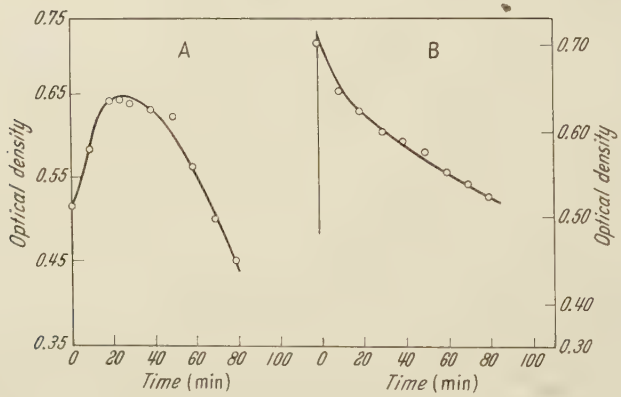


Fig. 4. Stability of the cobalt complex. Effect of Ageing, cobalt conc. 10 ppm; 4 ml 25% ammonia; 1 ml reagent soln. (0.1% in alcohol); total volume 10 ml; pH 11.8 ± 0.1; cell path 1 cm; wavelength 520 nm. A: cooling before other extraction. B: cooling after ether extraction

subjected to extraction, the aqueous layer made up to 10 ml and the optical densities measured at 520 nm.

Determination of Cobalt in Known Solutions

Aliquots containing 0.25—5.5 μg cobalt per ml, were taken and color developed according to the procedure described above (vide calibration curve). After keeping in the refrigerator for 20 minutes and shaking with ether to remove the excess reagent, optical density was measured at 520 nm against a blank. The amount of cobalt present was read from the calibration curve by projecting the observed value of optical density on the concentration axis of the curve. The results obtained are given in Table 2.

Effect of Diverse Ions

Anions. The color reaction of cobalt with Cobaltone-I, is almost free of interference from common anions. Up to 200 ppm of oxalate, tartarate, citrate, chloride, bromide, iodide, sulphate, acetate, nitrate, fluoride and phosphate did not affect the color intensity of the cobalt complex.

Cations. Iron, chromium, vanadium and manganese formed insoluble hydroxides under the operative conditions of this color reaction and were removed by filtration. The filtrate when used for color development did not show any effect by the soluble traces of these ions. Molybdenum, uranium, tungsten and titanium, present in quantities up to 200 times

the strength of cobalt also did not interfere. Soluble ammine forming cations other than cobalt, e.g., nickel, copper, silver and palladium, all reacted with Cobaltone-I giving soluble colored complexes and the presence of more than 3.5, 2.5, 5.0 and 3.0 times cobalt concentration respectively of these cations interfered with cobalt determinations. Potassium cyanide masked the effect of these metals considerably and the tolerance limits after treatment with dilute potassium cyanide solution were 300, 125, 150 and 50 times the concentration of cobalt.

Table 2. *Determination of Cobalt in Known Solutions*

S. No.	Concentration of cobalt		Error
	Taken μg/ml	Found μg/ml	%
1	0.25	0.247	−1.20
2	0.50	0.497	−0.60
3	1.00	0.990	−1.00
4	1.50	1.500	—
5	2.00	2.025	+1.25
6	2.50	2.500	—
7	3.00	2.975	−0.83
8	3.50	3.535	+1.00
9	4.00	4.000	—
10	4.50	4.500	—
11	5.00	5.025	+0.50
12	5.50	5.510	+0.18

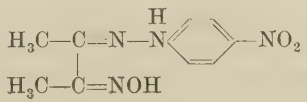
A study of determination of cobalt in the presence of the interfering ions was made after treatment with dilute potassium cyanide. The results are presented in Table 3.

Table 3. *Effect of Interfering Ions on the Determination of Cobalt*

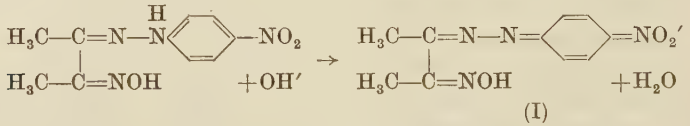
	Concentration of ion added μg/ml	Concentration of cobalt		Error
		Taken μg/ml	Found μg/ml	%
Nickel	290	1.0	1.00	—
	580	2.0	2.00	—
	870	3.0	2.98	−0.66
	1160	4.0	3.96	−1.00
Copper	125	1.0	0.99	−1.00
	250	2.0	1.99	−0.50
	375	3.0	2.98	−0.66
	500	4.0	4.00	—
Silver	150	1.0	1.00	—
	300	2.0	2.00	—
	450	3.0	3.02	+0.66
	600	4.0	4.05	+1.25

Discussion

Cobaltone-I (p-nitro phenylhydrazone of diacetylmonoxime)

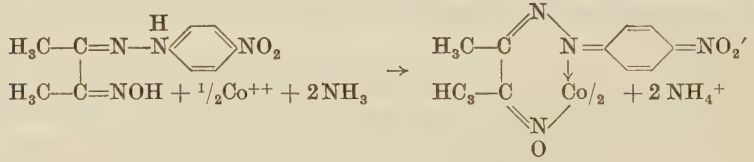


is a monobasic acid by virtue of the oxime group in which the hydrogen atom stands in a coordinatable position to the nitrogen atom. As an enolizable compound Cobaltone-I is soluble in alkali hydroxide as a consequence of transformation into the alkali salt of the corresponding aci-nitro compound; the quinoidal form of the compound having the composition (I) has a deep red color.



(I)

The above rearrangement occurs only to a slight extent with ammonia and a light orange color is formed. When to the ammonical solutions of the soluble ammine forming ions (Co, Ni, Cu, Ag and Pd) an alcoholic solution of the reagent is added, a characteristic violet color is obtained with the cobalt solution; the intensity of the color being dependent on cobalt concentration. The violet inner complex anion containing cobalt is probably formed by the reaction shown below and has a possible structure II



(II)

According to this presentation the chelate binding of cobalt is accompanied by a rearrangement of the p-nitrophenylhydrazone of diacetyl monixime into the aci-form, a transformation that is not significantly realizable with ammonia alone. The participation of ammonia in the reaction is not important, since other basic compounds like ethylenediamine, CaO and MgO, which cannot of themselves bring about the enolization of the reagent, are capable of bringing about the color reaction. Excess of the reagent or ammonia had no significant effect, except that the unreacted reagent had to be extracted after the development of color, which was almost instantaneous.

The colored complex of cobalt with Cobaltone-I was rather sensitive to both temperature variations and exposure to light. It is probable that the complex with bivalent cobalt, as postulated by Feigl and Goldstein[3] gets oxidized on exposure to air and that the reaction is possibly catalysed by exposure to light and high temperature. This would apparently explain the enhanced stability in dark at lower temperatures. Further elucidation of these factors is, however, necessary before an

explanation can be given of these observations. It would be worthwhile, in this connection to study the effect of some oxidant like peroxide or persulphate as a stabiliser.

The procedure is typically free of interference by most common anions in large concentrations. The interference due to Ni, Cu, Ag and Pd could, however, be sequestered by dilute potassium cyanide. The color of the cobalt complex once formed was absolutely unaffected by KCN.

The procedure evolved was simple and accurate and the results obtained (Table 2 and 3) were easily reproducible. The method showed great promise and would be very simple and widely applicable, provided a suitable stabilizer for the colored complex is available.

Summary

Cobalt(II) in ammoniacal solution forms a pink, water soluble complex with Cobaltone-I (p-nitrophenylhydrazone of diacetylmonoxime) in the p_H range 11.7—11.9 with absorption peak at 520 nm. The system obeys Beer's Law in the concentration range 0.5—5 ppm of cobalt. Effect of different variables on the colored complex has been studied in detail and optimum conditions determined. Most of the common anions do not interfere with the reaction. The tolerance limits of the cations (other than cobalt) forming soluble amines have been determined. Alkali cyanide raises these limits considerably.

Acknowledgements. Sincere thanks of the authors are due to Professor S. S. Joshi for keen interest. Thanks are also due to Dr. R. H. Sahasrabudhe for permitting the use of the instrument. The award of a Scholarship to one of us (V.D.A.) by the Ministry of Scientific Research and Cultural Affairs is also acknowledged.

References

[1] Anand, V. D.: unpublished results. — [2] Anand, V. D., and G. S. Deshmukh: Naturwissenschaften **23**, 648 (1959). — [3] Feigl, F., and D. Goldstein: Analyst **81**, 709 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **157**, 376 (1957). — [4] Vogel, A. I.: A Textbook of Qantitative Inorganic Analysis, Longmans Green, London 1953, p. 461. — [5] Wenger, P.-E., C. Cimerman and A. Corbaz: Mikrochim. Acta (Wien) **2**, 314 (1937); cf. Z. analyt. Chem. **122**, 298 (1941).

V. D. Anand, Lecturer in Analytical Chemistry Indian Institute of Technology, Agricultural Gardens, Kanpur (India)

Aus dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Eötvös Universität, Budapest

Über die Bestimmung des Borgehaltes von Disiliciumhexachlorid

Von
A. Schneer, T. Halmos und T. Székely

(Eingegangen am 27. Januar 1961)

Die technische Bedeutung des Nachweises und der Bestimmung gewisser Elementspuren nimmt von Tag zu Tag zu. Besondere Wichtigkeit besitzt in dieser Beziehung die Analyse der schwer zu behandelnden, zersetzlichen oder an freier Luft nicht stabilen Verbindungen, wie z.B. des Titantetrachlorids, Siliciumtetrachlorids und der verschiedenen Chlorsilane. Mit der Bestimmung des Borgehaltes solcher Stoffe hat man sich unseres Wissens bisher nicht beschäftigt.

In der vorliegenden Arbeit soll über Untersuchungen zur Bestimmung des Borgehaltes von Disiliciumhexachlorid berichtet und eine durch uns ausgearbeitete Analysenmethode beschrieben werden.

Aus der Reihe der in der Literatur beschriebenen photometrischen Borreagentien erwiesen sich für unsere Zwecke das Curcumin[3,7,9,10,14–17] und 1,1′-Dianthrimid[1,2,4–6,12] als am besten geeignet.

Zur photometrischen Bestimmung ist die Abtrennung des Bors von den Begleitsubstanzen unbedingt notwendig. Die Isolierung wird meist mit Hilfe eines Destillationsprozesses durchgeführt, vorher muß man jedoch das vorhandene Silicat abscheiden und auch das Chlorid entfernen, da dieses beim Photometrieren stört.

Experimentelles

Abmessung der Probe für die Analyse

Wegen seiner starken Neigung zur Hydrolyse wurde das Disiliciumhexachlorid aus einer Mikrobürette durch Eintropfen in Natriumhydroxydlösung eingemessen. Die Lauge muß dabei intensiv gekühlt und gerührt werden, da sich das Hydrolysat des Disiliciumhexachlorids schon bei mäßiger mechanischer Einwirkung entzündet. Es wurde festgestellt, daß der systematische Fehler dieser Meßmethode nicht größer ist, als der Fehler des angewandten analytischen Verfahrens. Die Meßmethode kann daher bei dem bei 139—147°C siedenden Disiliciumhexachlorid verwendet werden. Im Falle des Siliciumtetrachlorids (KP 57°C) ist der Fehler jedoch bereits so groß, daß der Borgehalt nicht mehr mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden kann.

Entfernung des Natriumchlorids

Eine Abtrennung der Chloridionen aus dem Reaktionsgemisch ist notwendig, weil bei der Destillation mit dem Borsäuremethylester viel Salzsäure in die Vorlage gelangt, wo also eine große Menge Natriumhydroxyd zur Neutralisation notwendig ist. Das Destillat enthält dann soviel Natriumchlorid, daß die Durchführung der photometrischen Borbestimmung mit 1,1′-Dianthrimid oder Curcumin unmöglich wird. Das Natriumchlorid stört nämlich durch seine Unlöslichkeit in Alkohol und seine Reaktion mit der konzentrierten Schwefelsäure unter Bildung von Chlorwasserstoff, der die Extinktion bei der 1,1′-Dianthrimidmethode herabsetzt.

Um die Störungen zu vermeiden, entfernen wir das Chlorion vor dem Abdestillieren des Borsäuremethylesters durch Erhitzen der mit

Tabelle 1. *Bestimmung des Bors in salzsaurer Lösung*

Einwaage Bor µg	Gefunden Bor µg	Abweichung µg	Abweichung %	Bemerkung
2,00	1,85	—0,15	—7,5	Zur Entfernung
2,00	1,92	—0,08	—4,0	der Salzsäure
2,00	1,73	—0,27	—13,5	bis zum Auf-
2,00	2,00	±0	±0	treten von
2,00	1,80	—0,20	—10,0	SO_3-Dämpfen
2,00	1,64	—0,36	—18,0	destilliert
2,00	1,98	—0,02	—1,0	Destillation vor
2,00	2,05	+0,05	+2,5	dem Auftreten
2,00	2,00	±0	±0	der Schwefel-
2,00	2,01	+0,01	+0,5	säurenebel
1,00	0,98	—0,02	—2,0	beendet.
1,00	0,97	—0,03	—3,0	
1,00	1,01	+0,01	+1,0	
1,00	1,03	+0,03	+3,0	

konz. Schwefelsäure versetzten Lösung. Wir führten besondere Versuche aus, um festzustellen, unter welchen Bedingungen bei diesem Erhitzen HCl ausgetrieben werden kann, ohne daß gleichzeitig Borverluste eintreten.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, gelingt dies nur dann, wenn am Ende der Destillation im Kolben neben der Schwefelsäure auch noch Wasser zurückbleibt. Sein Volumen darf jedoch nur weniger, oder höchstens ebensoviel betragen, als das der zugegebenen konz. Schwefelsäure[12]. Engt man bis zum Rauchen der Schwefelsäure ein, so ergeben sich beträchtliche Borverluste.

Entfernung des Natriumsilicats

Das Natriumsilicat muß vor der Zugabe der konz. Schwefelsäure entfernt werden, da das auf Säurezusatz ausfallende Kieselsäuregel beachtliche Mengen Bor adsorbieren würde.

Einem Vorschlag von Luke[8] entsprechend fällen wir das Natriumsilicat mit Methanol. Da Luke in seiner Mitteilung auf Details des Verfahrens nicht einging, untersuchten wir, welche Konzentrations- und Volumenverhältnisse bei der Lösung des Disiliciumhexachlorids und der nachfolgenden Fällung des Silicats eingehalten werden müssen, um die Bestimmung mit dem kleinstmöglichen Fehler durchführen zu können. Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen ist die Fällung nur dann quantitativ, wenn auf 5 ml der wäßrigen Lösung mindestens 25 ml Methanol entfallen. Die niederschlaghaltigen Lösungen wurden nach Absetzen durch ein Glasfilter dekantiert. Der zum größten Teil im Kolben gebliebene Niederschlag wurde in Natronlauge gelöst und mit Methanol

Tabelle 2. *Einfluß der Umstände der Silicatfällung auf die Bestimmung des Borgehalts*
Vorgelegt: 0,75 ml Disiliciumhexachlorid mit einem Borgehalt von 0,90 μg B

Gefunden Bor μg	Abweichung		Bemerkung
	μg	%	
0,24	—0,66	—74	Mengenverhältnis
0,82	—0,08	— 9	Si_2Cl_6:NaOH:H_2O:
0,50	—0,40	—44	CH_3OH = 1g:2g:9 ml:
0,36	—0,54	—60	45 ml
0,36	—0,54	—60	Si_2Cl_6:NaOH:H_2O:
0,95	+0,05	+ 5	CH_3OH =
0,55	—0,35	—39	1g:2g:20ml:100ml
0,80	—0,10	—11	
0,96	—0,07	—7,7	Si_2Cl_6:NaOH:H_2O:
0,96	+0,07	+7,7	CH_3OH =
0,97	+0,07	+7,7	1g:1,5g:13,2ml:66ml
0,84	—0,06	—6,6	

nochmals gefällt. Bei einer dritten Fällung enthielt der Niederschlag kein Bor mehr, wenn eine Ausgangslösung mit 70 μg Bor im Liter angewandt wurde.

Die vereinigten Filtrate wurden nach Eindampfen zur Trockne nach der unten beschriebenen Methode destilliert und dann photometriert.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Wie ersichtlich, ist die Wahl des Verhältnisses Disiliciumhexachlorid (Einwaage) : Natriumhydroxyd (in der 5%igen NaOH-Lösung) : Wasser (zur Aufnahme des Trockenrückstandes) : Methanol (zur Fällung des Silicats) = 1 g:1,5 g:13,2 ml:66 ml am günstigsten. Diese Verhältnisse entsprechen fast genau der Gleichung $Si_2Cl_2 + 10\ NaOH = 2\ Na_2SiO_3 + 6\ NaCl + 4\ H_2O + H_2$.

Wie aus der Gleichung hervorgeht, werden 60% des zur Lösung des Disiliciumhexachlorids notwendigen Natriumhydroxyds zur Bildung von

Natriumchlorid und 40% zur Bildung von Natriumsilicat verbraucht. Der zur Trockne eingedampfte Rückstand der Lösung des Disiliciumhexachlorids in Natriumhydroxydlösung wurde in ebensoviel Wasser aufgenommen, als 5%ige Natriumhydroxydlösung zur Auflösung des Silicats bei der Hydrolyse notwendig war. Wir stellten auch fest, daß zum Lösen des mit Methanol gefällten Niederschlages ebensoviel 1%ige Natronlauge notwendig ist, als die zur Aufnahme des Trockenrückstandes angewandte Wassermenge in Milliliter betrug.

Auffangen des Borsäuremethylesters

Als Vorlage bei der Borsäuredestillation diente verdünnte Natriumhydroxydlösung (3 ml 1%ige Natriumhydroxydlösung + 20 ml Wasser), obzwar das Natrium die Extinktionswerte bei der photometrischen Borsäurebestimmung vermindert. Verschiedene Autoren[6,10,12,17], schlagen statt Natriumhydroxydlösung die Anwendung einer 0,1 n Calciumhydroxydsuspension vor, wobei keine Extinktionsabnahme auftreten soll. Auch wir versuchten Calciumhydroxyd anzuwenden; dabei ergaben sich aber mehr oder weniger große Borverluste, allem Anschein nach deshalb, weil sich aus dem Calciumhydroxyd Calciumcarbonat bildet, die Lösung dann nicht mehr alkalisch ist und beim Eindampfen Borsäuremethylester entweichen kann. Diese Annahme wird durch das Ergebnis eines Versuches unterstützt, in dem wir die Calciumhydroxydsuspension in der Vorlage mit Phenolphthalein anfärbten. Die Farbe des Phenolphthaleins wurde im Laufe der Destillation dauernd blasser und die Lösung entfärbte sich noch vor Abdestillieren des ersten Methanoleinsatzes. Diese Entfärbung wird nicht etwa durch übergehendes Schwefeltrioxyd verursacht, die Lösung bleibt nämlich gleichzeitig auf Methylrot noch alkalisch.

Bestimmung des Borgehaltes von Disiliciumhexachlorid

Apparate. Die Borsäuredestillation erfolgte in dem Quarz-Destillationsapparat nach Schulek[13] mit einem Destillierkolben von 50 ml Fassungsraum.

Zu den photometrischen Messungen diente das Zeiss-Pulfrich-Photometer, ergänzt durch eine lichtelektrische objektive Ablesevorrichtung „Wepho" (Zeiss-Opton).

Reagentien. 5%ige und 1%ige Natriumhydroxydlösungen (hergestellt aus analytisch reinem Natriumhydroxyd „Merck").

Methylalkohol: Die in der Glaskolonne zwischen 64,5 und 65°C übergehende Fraktion wurde nach Zusatz von Natriumhydroxyd + Mannit in einem Quarzapparat zweimal destilliert. (Das bei der ersten Destillation über Natriumhydroxyd + Mannit übergehende Methanol enthielt 3 –3,5 μg B/l, nach der zweiten Destillation sank der Borgehalt unter 0,1 μg B/l.)

Äthylalkohol wurde ebenso gereinigt, wie das Methanol.

Schwefelsäure, analytisch rein, D 1,84, destilliert[11].

0,05%ige, 1,1′-Dianthrimidlösung in konz. Schwefelsäure.

Curcumin-Oxalsäurelösung: 15 g Oxalsäuredihydrat + 25 ml konz. Salzsäure + 75 ml Wasser + 0,35 g pulverisiertes Curcumin wurden mit Alkohol auf 1 l ergänzt.

Bimsstein: Der mit Salzsäure und Wasser gewaschene Bimsstein wurde mit konz. Schwefelsäure und Methylalkohol gekocht, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Dest. Wasser: Das Wasser wurde im Quarz-Apparat über Natriumhydroxyd destilliert.

Beim Arbeiten mit den so gereinigten Reagentien lag der Borgehalt der Blindprobe unter 0,1 μg.

Arbeitsvorschrift

Aus einer mit Chlorcalcium-Röhrchen verschlossenen Mikrobürette werden 0,7—0,8 ml Disiliciumhexachlorid zu 34 ml 5%iger Natriumhydroxydlösung in einer Silberschale unter dauerndem Rühren und Eiskühlung getropft. Man stellt die Lösung hierauf mit einem Silberdeckel bedeckt beiseite und läßt sie so lange stehen, bis die anfangs stürmische Wasserstoffentwicklung abgeklungen ist. Das Reaktionsgemisch wird hierauf ohne Entfernung des Deckels auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 15 ml Wasser aufgenommen und das Silicat aus der Lösung mit 75 ml Methylalkohol ausgefällt. Man agglomeriert den Niederschlag durch Schütteln der trüben Flüssigkeit und dekantiert hierauf die Flüssigkeit von dem am Boden des Gefässes haftenden Niederschlag durch ein vorher gereinigtes 3 G3-Glasfilter. Der Niederschlag wird dann in 15 ml 1%iger Natriumhydroxydlösung gelöst und die Fällung mit je 75 ml Methanol zweimal wiederholt. Die vereinigten Filtrate werden in einer Silber- oder Platinschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand wird in 10 ml Wasser aufgenommen und die Lösung in den Quarzkolben des Destillierapparates übergeführt. Die Schale spült man dreimal mit je 5 ml Wasser nach. Nach Zugabe von 5 ml konz. Schwefelsäure und einigen Körnchen Bimsstein wird die Lösung solange destilliert, bis ihr Volumen etwa 10 ml beträgt. Man versetzt mit 10 ml Wasser und wiederholt die Destillation auf ähnliche Weise noch 2 mal. Die Lösung wird nun mit 20 ml Methylalkohol vermischt und so lange destilliert, bis ein Destillationsrückstand von etwa 10 ml zurückbleibt. Das Destillat wird in einem Gemisch aus 3 ml 1%iger Natriumhydroxydlösung und 20 ml Wasser aufgefangen; dann wird die Destillation nach Zugabe von weiteren 20 ml Methylalkohol wiederholt. Vor dem Zufügen des weiteren Anteiles von Methanol darf sich die Lösung nicht unter 60—65°C abkühlen, da sich in kälteren Lösungen Natriumsulfat ausscheidet, das beim nachfolgenden Kochen Stoßen verursacht. Das Destillat wird zur Trockne eingedampft und mit 1,1′-Dianthrimid oder Curcumin photometriert.

a) Photometrieren mit 1,1′-Dianthrimid. Das in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampfte Destillat wird in 2,5 ml Wasser aufgenommen und die Lösung in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt; die Schale spült man mit konz. Schwefelsäure nach. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 6 ml schwefelsaurer 1,1′-Dianthrimidlösung versetzt und das Volumen der Flüssigkeit mit konz. Schwefelsäure auf 25 ml ergänzt. Man schüttelt um, spült die Lösung in einen Quarzkolben und hält sie 3 Std lang bei der Temperatur von 90 ± 1°C. Nach dem Abkühlen wird unter Anwendung eines Farbfilters J 61, 8 photometriert. Als Vergleichslösung dient der Trockenrückstand von 3 ml 1%iger Natriumhydroxydlösung, der in 2,5 ml Wasser aufgenommen und mit schwefelsaurer 1,1′-Dianthrimidlösung versetzt wird.

b) Photometrieren mit Curcumin. Das in einer Platin- oder Silberschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampfte Destillat wird mit 5 ml Curcumin-Oxalsäure-Reagens versetzt und für 10 min beiseite gestellt. Man dampft die Lösung hierauf bei 55 ± 1°C zur Trockne ein und läßt noch 45 min hindurch bei dieser

Temperatur stehen. Dann löst man das gebildete Rosocyanin in 95%igem Äthanol, spült die Lösung in einen 45 ml-Meßkolben, füllt mit Äthanol bis zur Marke auf und homogenisiert. Die Lösung wird hierauf zentrifugiert (10 min, 2500 U/min) und unter Anwendung eines Farbfilters S 53 E photometriert. Als Vergleichslösung dient ein Lösungsgemisch, das gleiche Volumina alkoholischer Natriumhydroxydlösung und der Curcumin-Oxalsäurelösung enthält.

Der Borgehalt wird bei beiden Methoden an einer Eichkurve abgelesen.

Zu den Untersuchungen wurden 2 cm-Küvetten verwendet, bei dieser Schichtdicke erhielten wir bei Curcumin zwischen 0,3 und 0,4 und bei Dianthrimid ungefähr 0,2 betragende Extinktionswerte.

Unter Einhaltung der Arbeitsvorschrift wurde die photometrische Bestimmung des Borgehaltes des Si_2Cl_6 sowohl mit Curcumin als auch mit 1,1′-Dianthrimid durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tab. 3 und 4 veranschaulicht.

Tabelle 3. *Bestimmung des Borgehaltes von Disiliciumhexachlorid*
Vorgelegt: 0,75 ml Disiliciumhexachlorid. Photometriert mit Curcumin

Borgehalt µg	Mittelwert µg	Abweichung vom Mittelwert µg	Abweichung vom Mittelwert %
1,05[1]		+0,16	+17,7
0,80[1]		—0,09	—10,0
0,78[1]		—0,11	—12,2
0,82	0,89	—0,07	—7,7
0,96		—0,07	—7,7
0,96		+0,07	+7,7
0,85		—0,04	—4,4

Standard-Abweichung ±0,094 µg bzw. ±11%.

[1] Mit Einwaagen von 0,5 ml Disiliciumhexachlorid erhaltene Ergebnisse auf Einwaagen von 0,75 ml umgerechnet.

Tabelle 4. *Bestimmung des Borgehaltes von Disiliciumhexachlorid*
Vorgelegt: 0,75 ml Disiliciumhexachlorid. Photometriert mit 1,1′-Dianthrimid

Borgehalt µg	Mittelwert µg	Abweichung vom Mittelwert µg	Abweichung vom Mittelwert %
1,00		+0,10	+11,1
0,97		+0,07	+ 7,7
0,93		+0,03	+ 3,3
1,00		+0,10	+11,1
0,86	0,90	—0,04	— 4,4
0,90		±0	± 0
0,84		—0,06	— 6,6
0,73		—0,17	—18,8

Standard-Abweichung ±0,086 µg bzw. ±9,5%.

Aus den Daten dieser Tabellen geht hervor, daß Bormengen der Größenordnung von 1 µg sowohl mit Dianthrimid als auch mit Curcumin mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden können. Die Fehler der Bestimmung dürften vorwiegend auf Ungenauigkeiten bei der Abmessung der Proben zurückzuführen sein. Hierauf deutet auch der Umstand, daß die Fehler der Bestimmung bei kleineren Einwaagen zunehmen (siehe Tab. 3).

Zusammenfassung

Beim Lösen von Disiliciumhexachlorid in Natriumhydroxyd bilden sich größere Mengen Natriumsilicat und Natriumchlorid, die wegen ihrer Störeinflüsse vor der Borbestimmung entfernt werden müssen. Die Entfernung des Silicats erfolgt durch Fällung mit Methanol, die

Abtrennung des Chlorids durch Destillation in Form von Salzsäure aus schwefelsaurer Lösung. Es schließen sich die Isolierung der Borsäure in Form ihres Methylesters und dann die photometrische Bestimmung des Borgehaltes im Destillat mit Hilfe von Curcumin oder 1,1′-Dianthrimid an. Die Methode gestattet die Bestimmung von Borgehalten der Größenordnung von 1 μg B/ml Si_2Cl_6 (entsprechend 0,7 ppm). Der systematische Fehler beträgt $\pm 10\%$.

Wir danken dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. Béla Lengyel für seine fördernde Unterstützung.

Literatur

[1] Baron, H.: diese Z. **143**, 339 (1954). — [2] B.I.S.R.A. Methods of Analysis Committee, J. Iron and Steel Inst. **189**, 227 (1958). — [3] Borowdale, J., R. H. Jenkins and C. E. A. Shanahaw: Analyst **84**, 426 (1959); vgl. diese Z. **175**, 308 (1960). — [4] Danielsson, L.: Talanta (London) **3**, 138, 203 (1959); vgl. diese Z. **178**, 205, 392 (1960). — [5] Eckert, A., u. M. Steiner: Mh. Chem. **35**, 1129 (1914). — [6] Ellis, G. H., E. G. Zook u. O. Baudisch: Analyt. Chemistry **21**, 1345 (1949); vgl. diese Z. **131**, 370 (1950). — [7] Hegedüs, A.: Magyar Kémiai Folyoirat **57**, 112 (1951). — [8] Luke, C. L.: Analyt. Chemistry **22**, 1150 (1950); vgl diese Z. **151**, 310 (1956). — [9] Luke, C. L.: Analyt. Chemistry **30**, 1405 (1958); vgl. diese Z. **168**, 147 (1959). — Luke, C. L., u. S. S. Flaschen: Analyt. Chemistry **30**, 1406 (1958); vgl. diese Z. **168**, 140 (1959). — [10] Naftel, J. A.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 407 (1939); vgl. diese Z. **123**, 378 (1942). — [11] Pharm. Hung. V. Vol. 1, S. 276. — [12] Roth, H., u. W. Beck: diese Z. **141**, 404, 414 (1954). — [13] Schulek, E., O. Szakács u. M. Szakács: diese Z. **151**, 1 (1956). — [14] Silverman, L., u. K. Trego: Analyt. Chemistry **25**, 1264 (1953); vgl. diese Z. **145**, 54 (1955). — [15] Snell, F. D., u. C. T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis, Vol II., D. Van Nostrand Co. Inc. New York (1951), S. 705. — [16] Spicer, G. S., u. J. D. H. Strickland: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 231, 523 (1958); vgl. diese Z. **166**, 138, 139 (1959). — [17] Welcher, F. J.: Org. Anal. Reagents, Vol IV, D. Van Nostrand Co. Inc. New York (1955), S. 400. — [18] Werner, H.: diese Z. **168**, 266 (1959).

Dr. Anna Schneer, Budapest VIII., Múzeum-körút 6—8 (Ungarn)

Mitteilung aus dem Deutschen Amt für Material- und Warenprüfung, Prüfdienststelle Magdeburg

Die gravimetrische Phosphorbestimmung in wolframhaltigen Stählen

Von

Sigmar Spauszus, Claus Schwarz und Hans-Jürgen Weigel

(Eingegangen am 10. Februar 1961)

Bei der Phosphorbestimmung in Anwesenheit von Wolfram verdienen sowohl die völlige Abtrennung des Wolframs als auch die verlustlose Erfassung des Phosphors besondere Beachtung. Wird nämlich das Wolfram nicht quantitativ aus der Lösung als Wolframsäure abgeschieden,

so fällt es bei der üblichen Bestimmung des Phosphors nach FINKENER[4] und erhöht die Auswaage. Andererseits geht aus der Literatur hervor, daß es bei der Abscheidung des Hauptanteils Wolfram zu einer Mitfällung mehr oder weniger großer Phosphormengen im Wolframsäureniederschlag kommen kann, die bei einer anspruchsvollen Bestimmung nicht unberücksichtigt bleiben dürfen. Ein Aufschluß des Filterrückstandes sowie eine vollständige Abtrennung des hier in großem Überschuß vorliegenden Wolframates von den relativ geringen Phosphormengen ist dann nicht zu umgehen.

Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Phosphor in wolframlegierten Stählen veranlaßten uns, einige der gebräuchlichen Methoden einer kritischen Nachprüfung zu unterziehen.

Die Angaben in der einschlägigen Literatur erwiesen sich als unterschiedlich und teilweise widerspruchsvoll[1–3,5–10]. Gleichfalls unsicher erschien uns das im „Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium" angegebene Schiedsverfahren[5b]. Im Hinblick auf die Bedeutung, die dieser Methode für die Stahlanalyse zukommt, hielten wir hier eine Nachprüfung für besonders dringend. Dabei interessierte, ob es bei der üblichen Arbeitsweise zu einer quantitativen Abscheidung des Wolframs als Wolframsäure kommt. Weiter mußte geprüft werden, ob die in der Lösung befindliche Phosphorsäure selbst von einem großen Überschuß an Wolframat durch Zusatz von Aluminium- oder Eisensalzen in ammoniakalischem Medium quantitativ abgetrennt werden kann. Und schließlich war die Frage zu beantworten, ob es im Verlaufe der Bestimmung zu Verlusten an Phosphor kommt.

Experimenteller Teil

Zur Überprüfung der Methoden führten wir einige Bestimmungen aus, deren quantitativer Ablauf mit Radioisotopen kontrolliert wurde. Verwendung fanden die Isotope ^{185}W und ^{32}P. Das aktive Wolfram lag als Trioxyd vor. Zur Bereitung einer Ausgangslösung wurden 500 mg $^{185}WO_3$ mit einer Aktivität von 1,5 mC zusammen mit 500 mg WO_3 in der erforderlichen Menge Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen und in einem 200 ml-Meßkolben in Wasser gelöst. Nach dem Auffüllen bis zur Marke waren in 1 ml dieser Lösung 4 mg Wolfram (davon 2 mg ^{185}W) enthalten.

Die Prüfung auf Phosphorverluste wurde unter Zusatz von ^{32}P vorgenommen. Zur Anwendung gelangten 0,6 ml einer $H_3\,^{32}PO_4$-Lösung mit einer Aktivität von 1,5 mC. In den 0,6 ml Lösung waren 5,7 mg $H_3\,^{32}PO_4$ = 1,8 mg ^{32}P enthalten. Daraus wurden 50 ml einer Stammlösung hergestellt, die somit 0,036 mg ^{32}P auf 1 ml enthielt.

Kontrolle der Wolframabscheidung

4 g eines wolframfreien Stahles mit einem Gehalt von 0,012% P wurden in 60 ml Salpetersäure (1 + 1) gelöst und mit 40 ml der Wolframstammlösung (= 160 mg W, davon 80 mg ^{185}W) versetzt. Die Lösung wurde bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand bis zur völligen Zerlegung der Nitrate geröstet. Die weitere Behandlung entsprach der im Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium angegebenen Vorschrift[5b]. Da etwa auftretende Phosphorverluste in diesem

Falle ohne Interesse waren, konnte von einem Aufschluß der abgeschiedenen und abfiltrierten Wolframsäure abgesehen werden. Im Filtrat wurde der Phosphor in der üblichen Weise gefällt und der Ammoniummolybdatophosphatniederschlag auf einem Filterpapierscheibchen gesammelt. Die in ihm enthaltene und durch mitgefälltes ^{185}W hervorgerufene Aktivität wurde mit einem Glockenzählrohr ausgemessen. Als Vergleich dienten 0,5 ml (= 2 mg W, davon 1 mg ^{185}W) der Ausgangswolframatlösung, die in ein Meßschälchen pipettiert wurden. Nach dem Verdampfen des Wassers wurde diese Bezugsprobe unter den gleichen Bedingungen ausgemessen wie der Ammoniummolybdatophosphatniederschlag.

Es ergab sich, daß im Niederschlag noch etwa 4 mg Wolframsäure vorlagen, wobei die stärkere Strahlungsabsorption im Ammoniummolybdatophosphat unberücksichtigt blieb.

Da in der Literatur vielfach ein doppeltes Rösten zur quantitativen Wolframabscheidung empfohlen wird, gingen wir auch dieser Frage nach.

Zu diesem Zweck gaben wir 1 ml der aktiven Wolframstammlösung zu der Lösung eines wolframfreien Stahles, d.h. etwa eine Wolframmenge, die auf Grund der obigen Erfahrungen nach einmaligem Rösten in Lösung verbleibt. Es wurde zur Trockne eingedampft und 1 Std bei 135°C geröstet. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand mit halbkonzentrierter Salzsäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt und bis zum vollständigen Lösen erwärmt. Es wurde filtriert, gründlich mit Wasser nachgewaschen und das Papierfilterscheibchen mit einem Glockenzählrohr ausgemessen.

Es ergab sich eine Zählrate, die auf Grund einer Vergleichsmessung einer Menge von etwa 0,03 mg Wolfram entsprach. Durch ein erneutes Rösten war also praktisch keine weitere Wolframabscheidung zu verzeichnen.

Abtrennung des Phosphors von Wolfram

Der Niederschlag von Ammoniummolybdatophosphat wurde mit etwas Ammoniak vom Filter gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert. Zur Abtrennung des Phosphors von der in der Lösung noch enthaltenen Wolframsäure wurden in 2 Fällen je 0,2 g Kaliumaluminiumsulfat hinzugegeben. Zu einer weiteren Probe wurde eine Lösung zugesetzt, die etwa 0,2 g Eisen(III)-sulfat enthielt. Die Ausfällung und Abtrennung des Phosphors wurden jetzt entsprechend der weiter unten angegebenen Arbeitsvorschrift vorgenommen. Die schließlich resultierende salpetersaure Lösung, in der sich sämtlicher Phosphor befand, wurde bis auf ein Volumen von etwa 10 ml eingeengt. Wir hatten bereits früher die Erfahrung gemacht, daß dieses Einengen von entscheidender Bedeutung ist, da es zu einer Trübung durch sich jetzt abscheidende Wolframsäure kommen kann, die sonst bei der anschließenden Phosphorbestimmung erfaßt wird. Der beim Einengen ausgefallene Niederschlag wurde nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert und zeigte eine starke, durch das ^{185}W hervorgerufene Aktivität. Im Filtrat wurde die Bestimmung der Phosphorsäure erneut in der üblichen Weise vorgenommen. Der Niederschlag von Ammoniummolybdatophosphat wurde auf einem Filterpapierscheibchen gesammelt und die in ihm enthaltene Aktivität mit einem Glockenzählrohr gemessen.

Die Versuche ergaben, daß die Wolframaktivität im Ammoniummolybdatophosphat durch die Aluminiumausfällung der Phosphorsäure bis auf ein Viertel ihres ursprünglichen Wertes sank, nämlich von

4300 Imp/min auf 1500—1100 Imp/min. Die Verwendung von Kaliumaluminiumsulfat führt also auf jeden Fall zu einer verbesserten Abtrennung des Phosphors vom Wolfram. Bei der Ausfällung mit Eisensalz bleibt die Aktivität des Niederschlages dagegen praktisch unverändert (gemessen wurden 4730 Imp./min gegenüber dem Bezugswert von 4300 Imp/min). Nach der Abtrennung des Wolframs mit der Eisenlösung liegen also im Ammoniummolybdatophosphat noch etwa 4 mg Wolframsäure vor, während es bei Verwendung von Kaliumaluminiumsulfat nur noch etwa 1 mg Wolframsäure sind. Durch eine doppelte Ausfällung läßt sich dieser geringe Betrag noch verringern.

Die vorstehenden Versuche beziehen sich nur auf die geringen Wolframmengen, die nach dem Rösten und Filtrieren in der Lösung verbleiben. Es war im Hinblick auf die auszuarbeitende Bestimmungsmethode von Interesse, ob die Trennung auch bei sehr großen Überschüssen von Wolframat neben Phosphor sicher gelingt, wie sie bei einem alkalischen Aufschluß oder einer oxydierenden Laugentrennung vorliegen.

Zu diesem Zweck wurden 40 ml der schwach alkalischen ^{185}W-Lösung mit 1 mg Phosphor in Form einer Natriumphosphatlösung versetzt und mit Salzsäure schwach angesäuert. Nach Zugabe von etwa 0,2 g Kaliumaluminiumsulfat wurde der Phosphor durch Ammoniak als $AlPO_4$ gefällt. Die weitere Behandlung erfolgte wie weiter oben beschrieben mit dem Unterschied, daß der Niederschlag von Ammoniummolybdatophosphat diesmal in Natronlauge gelöst wurde. Die Lösung wurde in einem 200 ml-Meßkolben mit Wasser aufgefüllt. Die durch das nicht abgetrennte ^{185}W verursachte Aktivität wurde in einem Flüssigkeitszählrohr gemessen.

Durch Vergleich einer definierten Menge der reinen ^{185}W-Lösung, die unter den gleichen Bedingungen im Flüssigkeitszählrohr gemessen wurde, ergab sich, daß in den 200 ml Lösung noch 1 mg Wolfram vorlag. Diese Menge war auch früher bei den Abtrennungen mit Kaliumaluminiumsulfat als Restbetrag übriggeblieben. Es war also möglich, unter den angegebenen Bedingungen das Wolfram bereits in der ersten Fällung mit Kaliumaluminiumsulfat nahezu quantitativ vom Phosphor abzutrennen.

Kontrolle auf Phosphorverluste

Phosphorverluste können dadurch entstehen, daß die ausgefällte Wolframsäure einen gewissen Teil des Phosphors einschließt und dadurch der Bestimmung entzieht. Verläßliche quantitative Angaben hierüber liegen in der Literatur nicht vor. Phosphorverluste sind weiter denkbar, wenn die Ausfällung als $AlPO_4$ nicht quantitativ erfolgt oder der $AlPO_4$-$Al(OH)_3$-Niederschlag unvollständig vom Filter abgelöst wird. Endlich ist es möglich, daß die beim Einengen der salpetersauren Phosphatlösung ausfallende restliche Wolframsäure Phosphor mit niederreißt. Die Nachprüfung wurde mit ^{32}P vorgenommen.

Man versetzte 2 ml (=0,072 mg ^{32}P) der aktiven Phosphatlösung mit 1 mg inaktivem Phosphor in Form von Natriumphosphat und fällte den gesamten Phos-

phor mit Ammoniummolybdat in der üblichen Weise. Der Niederschlag wurde auf einem Filterpapierscheibchen gesammelt.

Bei Bestimmung der Zählrate mit einem Glockenzählrohr ergaben sich 3680 Imp/min, was einer Menge von 0,072 mg ^{32}P in etwa 30 mg Ammoniummolybdatophosphat entsprach.

Zur Ermittlung der Phosphorverluste wurden 4 g eines wolframhaltigen Stahles gelöst und dazu 25 ml (= 0,9 mg ^{32}P) gegeben. Es wurden dann die bereits beschriebenen Arbeitsgänge durchgeführt. Man löste den Wolframsäureniederschlag auf dem Papierfilter in Lauge, gab 1 mg inaktiven Phoshor in Form von Natriumphosphat hinzu und trennte den gesamten Phosphor von der Wolframsäure durch Kaliumaluminiumsulfat. Anschließend wurde der Phosphor mit Ammoniummolybdat ausgefällt und die Aktivität des Niederschlages ausgemessen. Es resultierte eine Zählrate von $Z—Z_0 = 1190$ Imp/min.

Wird berücksichtigt, daß die verwendete Stahlprobe einen Gehalt von 0,010% P aufwies, daß also bei 4 g Einwaage 0,5 mg P in der Lösung vorlagen, so waren nach dem Zusatz von 0,9 mg ^{32}P insgesamt 1,3 mg P enthalten, was einem Gehalt von 0,032% P entsprochen hätte. Vergleicht man mit der Zählrate der Bezugsprobe, so ergibt sich im Wolframsäureniederschlag eine Phosphormenge von 0,034 mg, was 0,00085% P entspricht.

Tabelle 1. *Aufstellung der Phosphorverluste bei unterschiedlichen Einwaagen*

Phosphorverluste	Probeneinwaage 4 g %	Probeneinwaage 2 g %
Einschluß in Wolframsäure usw.	0,00085	0,00085
Im $AlPO_4$-Filtrat	0,00013	0,00026
Auf Papierfilter	0,00008	0,00016
Durch Abscheidung der Restwolframsäure	0,00001	0,00003
Gesamtverlust etwa	0,00107	0,00130

Das nach der Abtrennung von SiO_2 und der Hauptmenge Wolframsäure erhaltene Filtrat wurde wie üblich mit Kaliumaluminiumsulfat versetzt und der Phosphor als $AlPO_4$ vom restlichen Wolfram getrennt. Nach dem Filtrieren und Waschen wurde dieses Filtrat mit 1 mg inaktiven Phosphor in Form einer Natriumphosphatlösung versetzt und mit Ammoniummolybdat der Phosphor gefällt. Der Niederschlag wurde auf einem Filterpapierscheibchen gesammelt. Für $Z—Z_0$ ergaben sich 170 Imp/min. Dies entspricht einer Menge von 0,005 mg P, was bei 4 g Einwaage einen Verlust von 0,00013% P ausmacht.

Der auf dem Filter befindliche Niederschlag von Aluminiumhydroxyd und Aluminiumphosphat wurde in der üblichen Weise vom Filter gelöst. Die auf dem Papierfilter zurückbleibende Phosphormenge wurde auf Grund einer Aktivitätsmessung mit 0,003 mg ermittelt, betrug also auf 4 g Einwaage bezogen 0,00008% Phosphor.

Die salpetersaure Phosphatlösung wurde bis auf etwa 10 ml eingeengt und die entstandene Trübung, die von ausgefallener Restwolframsäure herrührt, auf einem Filterpapierscheibchen gesammelt. Die Aktivität, verursacht durch mitgerissenes ^{32}P, war äußerst gering und betrug nur noch 30 Imp/min. Dies entspricht etwa einer Menge von 0,0004 mg P.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, beträgt der Gesamtverlust an Phosphor bei einem Stahl mit etwa 5% Wolfram und 0,032% Phosphor bei 4 g Einwaage 0,001%, wobei der weitaus größte Teil durch Einschluß bzw. Adsorption an der Wolframsäure verursacht wird. Bei 2 g Einwaage

errechnet sich die Summe zu 0,0013%, sie liegt auch jetzt noch überraschend niedrig. In den meisten Fällen wird die durch den Wolframsäureaufschluß verursachte Mehrarbeit in keinem Verhältnis zu der erreichbaren größeren Genauigkeit stehen, so daß man im allgemeinen von dem Aufschluß absehen kann.

Ergebnisse der Untersuchungen

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen kann also festgestellt werden, daß die Phosphorverluste durch Mitfällung mit der Wolframsäure gering sind. Sie müssen, wenn überhaupt, nur bei der Fällung der Hauptmenge der Wolframsäure berücksichtigt werden. Viel stärker werden die Ergebnisse dadurch beeinflußt, daß Wolfram mit dem Phosphor zur Ausfällung und damit zur Wägung gebracht wird. Durch Rösten allein wird niemals das gesamte Wolfram unlöslich gemacht und damit quantitativ vom Phosphor getrennt. Mengen von etwa 4 mg Wolfram verbleiben im Ammoniummolybdatophosphatniederschlag, wobei hier nichts darüber ausgesagt werden soll, in welcher Form dieses Wolfram im Phosphormolybdänkomplex vorliegt. Auf Grund von orientierend durchgeführten Untersuchungen mit ^{99}Mo scheint es bei Gegenwart von einigen Milligramm Wolfram zu einem zusätzlichen Ausfallen von Molybdän zu kommen. Auf alle Fälle resultieren zu hohe Werte, die gerade bei geringen Phosphorgehalten weit außerhalb der zulässigen Abweichung liegen. Daraus folgt unmittelbar, daß verschiedene Bestimmungsverfahren, die in der Literatur angeführt sind und auch in der Praxis angewendet werden, zu falschen Ergebnissen führen müssen. Dazu gehört auch die im Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium Bd. 4 für die Bestimmung von Phosphor bei Anwesenheit von Wolfram angegebene Methode[5b], die heute noch als Schiedsverfahren Gültigkeit besitzt. Wir überprüften die Methode unter strenger Beachtung der Arbeitsvorschrift an einer wolframlegierten Normalprobe, deren Phosphorgehalt wir zu 0,012 $\pm$ 0,001% P ermittelten. Die Ergebnisse der Überprüfung sind in Tab. 3 (S. 191) zusammengestellt. Man erkennt, daß die nach der Handbuchvorschrift erhaltenen Zahlen um etwa 80% zu hoch liegen. Die Fehler liegen weit außerhalb der zulässigen Grenzen.

Auf Grund unserer Untersuchungen schlagen wir zwei Methoden vor, die eine sichere Bestimmung von Phosphor in wolframlegiertem Material ermöglichen. Die erste entspricht in vielen Punkten der im Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium Bd. 4 angegebenen, jedoch wird durch Zusatz von Kaliumaluminiumsulfat für eine quantitative Abtrennung des restlichen Wolframs gesorgt. Bei der 2. Methode wird der Stahl in Säure gelöst, anschließend jedoch in eine alkalische Lösung von Natriumperoxid in Wasser gegeben. Die Trennung des Phosphors vom Wolframat

erfolgt in einem Teil des Filtrates auch jetzt wieder durch Kaliumaluminiumsulfat in ammoniakalischem Medium. Der Phosphor selbst wird in der üblichen Weise nach Finkener gefällt und als Ammoniummolybdatophosphat zur Auswaage gebracht.

Arbeitsvorschriften

Sonderlösungen

1. Waschflüssigkeit. 100 ml Salzsäure (D 1,19) werden mit Wasser auf 1000 ml verdünnt.

2. Ammoniumnitratlösung. 100 g NH_4NO_3 werden in 100 ml Wasser gelöst.

3. Ammoniummolybdatlösung. 50 g gepulvertes $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ werden in 200 ml Ammoniak (D 0,91) gelöst; die Lösung wird unter Kühlen und Rühren in dünnem Strahl in 750 ml Salpetersäure (1 + 1) gegeben und nach achttägigem Stehen vor dem Benutzen filtriert.

4. Waschlösung. 10 ml Salpetersäure (1 + 1) und 25 g NH_4NO_3 werden mit Wasser zu 1000 ml gelöst.

5. Natriumcarbonatlösung. 20 g Na_2CO_3 werden in Wasser zu 100 ml gelöst.

Methode I

4 g Späne löst man in einem 400 ml fassenden Becherglas mit 20 ml Salpetersäure (D 1,4) und 40 ml Salzsäure (D 1,19) auf der Heizplatte. Die Lösung wird bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand bis zur vollständigen Zerstörung der Nitrate geröstet. Anschließend wird 1 Std auf 135°C erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man den Rückstand mit 30 ml konz. Salzsäure auf, erwärmt gelinde bis zum Lösen, verdünnt mit 100 ml heißem Wasser und filtriert die ausgefallene Wolframsäure über ein hartes Filter ab. Das Filter wird mit Waschflüssigkeit (1) 4mal gewaschen. Der Filterrückstand wird im Platintiegel verascht und zur weiteren Bestimmung aufgehoben (Rückstand I). Das Filtrat engt man auf 100 ml ein, versetzt tropfenweise mit konz. Ammoniak bis zum Auftreten einer geringen bleibenden Trübung, die man durch Zufügen von Salpetersäure (1 + 1) eben wieder in Lösung bringt. Nach Zusatz von 25 ml Ammoniumnitratlösung (2) erwärmt man die Flüssigkeit auf eine Temperatur von 60° C, setzt 60 ml Ammoniummolybdatlösung (3) hinzu und schüttelt kräftig. Nach 2 Std Stehen filtriert man den Ammoniummolybdatophosphatniederschlag in einen Glasfiltertiegel 1G4, wäscht 4mal mit Waschlösung (4) und 2mal mit kaltem Wasser. Mit 20 ml Ammoniak löst man den Niederschlag von der Filterfritte, fängt die Lösung in einem 400 ml fassenden Becherglas auf und wäscht 4mal mit heißem Wasser nach. Die ammoniakalische Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert und mit 0,2 g Kaliumaluminiumsulfat versetzt (Lösung I).

Methode II

4 g Späne löst man in einem 400 ml fassenden Becherglas mit 20 ml Salpetersäure (D 1,4) und 80 ml Salzsäure (D 1,19), oxydiert mit etwa 1 g Kaliumchlorat, engt die Lösung auf das halbe Volumen ein und verdünnt mit 50 ml Wasser. Das Lösen der Probe kann auch mit Perchlorsäure erfolgen. Im Silberbecher werden 30 g Natriumperoxyd in 100 ml Wasser gelöst (mechanische Rührung mit Silber- oder Glasrührer). Die Probelösung läßt man nun durch einen Trichter mit fein ausgezogener Spitze (Durchlaufzeit für 10 ml Flüssigkeit mindestens 45 sec) in die Mitte der heißen kreisenden Lauge einfließen. Dabei werden 10 g Natriumperoxyd portionsweise zugegeben. Die alkalische Lösung wird kurz aufgekocht, im Silberbecher abgekühlt, in einem 500 ml fassenden Meßkolben aufgefüllt, gut umgeschüt-

telt und über zwei harte Faltenfilter in einen 250 ml fassenden Meßkolben filtriert, wobei der erste Anteil des Filtrates zu verwerfen ist. Diese 250 ml (2 g Einwaage) werden in ein 400 ml fassendes Becherglas gespült, mit konz. Salzsäure angesäuert und mit 0,2 g Kaliumaluminiumsulfat versetzt (Lösung II).

Lösung I und Lösung II werden gleichartig weiterbehandelt: Man versetzt mit 20 g Ammoniumchlorid, bringt zum Sieden und fällt mit Ammoniak neben Aluminiumhydroxyd die vorhandene Phosphorsäure als Aluminiumphosphat. Nach dem Absetzen filtriert man den Niederschlag unter Verwendung eines Filters mittlerer Porenweite, wäscht 4mal mit heißem Wasser, löst mit Salzsäure (1 + 1) vom Filter, wäscht mit Wasser gut nach, kocht einige Minuten und wiederholt nach dem Verdünnen mit Wasser die Fällung mit Ammoniak. Nach dem Filtrieren und Waschen wird der Niederschlag mit heißer Salpetersäure (1 + 1) vom Filter gelöst und mit Wasser gut ausgewaschen. Die Lösung wird bis auf ein Volumen von etwa 10 ml eingeengt, um das restliche Wolfram abzuscheiden. Nach dem Verdünnen mit 20 ml Wasser wird die Lösung über eine G4-Fritte in einen 300 ml fassenden Erlenmeyer-Kolben filtriert und 4mal mit salpetersäurehaltigem Wasser nachgewaschen. Nach Zugabe von 25 ml Ammoniumnitratlösung bringt man die Lösung auf eine Temperatur von 60°C, setzt 60 ml Ammoniummolybdatlösung hinzu und schüttelt 5 min kräftig durch. Den Ammoniummolybdatophosphatniederschlag läßt man 2 Std bei 40°C absitzen, filtriert über eine gewogene Fritte 1G4, wäscht erst mit Waschlösung (4), dann mit kaltem Wasser, trocknet bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz und bringt den Phosphor als $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot H_2O$ zur Auswaage.

Bemerkungen. 1. Bei genauen Analysen ist der Phosphatgehalt im Rückstand I (S. 190) zu bestimmen und der gefundene Wert dem in der Lösung ermittelten Phosphatgehalt zuzuschlagen. Man schließt den Rückstand mit der 8fachen Menge Kaliumnatriumcarbonat auf. Der Schmelzkuchen wird nach dem Erkalten mit heißem Wasser ausgelaugt, der unlösliche Anteil abfiltriert und mit warmer Natriumcarbonatlösung (5) gewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure (1 + 1) angesäuert und mit 0,2 g Kaliumaluminiumsulfat versetzt. Die weitere Arbeitsweise ist die gleiche wie bei den Lösungen I und II (S. 190 u. 191) mit dem Unterschied, daß die Fällung mit Ammoniak 2mal wiederholt wird. Das nach der Restfällung der Wolframsäure erhaltene Filtrat wird mit dem entsprechenden Filtrat bei Lösung I vereinigt und gemeinsam weiterbehandelt.

2. Das beschriebene Verfahren kann auch für Ferrowolfram angewendet werden. In diesem Falle löst man die Probe in Salpetersäure-Flußsäure, dampft bis zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in konz. Salzsäure auf und verfährt weiter wie S. 190 angegeben.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse einiger Kontrollmessungen angeführt, die zur Überprüfung der Methode II durchgeführt wurden. Wie ersicht-

Tabelle 2
Phosphorbestimmung nach Methode II mit und ohne Zusatz von Wolfram

Normalprobe	Angegebener P-Gehalt in %	Phosphorgehalt nach Methode II in %	
		ohne W	mit 5% W
38	0,011	0,010	0,011
51	0,021	0,021	0,020
54	0,033	0,034	0,034
61	0,047	0,046	0,046

Tabelle 3
Phosphorwerte nach verschiedenen Methoden in Gegenwart von 5% W

Ermittelte Phosphorgehalte (%) nach			
Handbuch Bd. 4	Bauer-Deiss	Methode I	Methode II
0,018	0,011	0,011	0,011
0,019	0,012	0,011	0,012
0,020	0,012	0,012	0,012
0,021	0,012	0,012	0,012

lich, wurden bei wolframfreien Normalstählen mit und ohne Zusatz von Wolfram richtige Phosphorwerte erhalten.

In einer wolframlegierten Stahlprobe (5% W-Gehalt) wurde der Phosphor nach verschiedenen Methoden ermittelt. Wie Tab. 3 erkennen läßt, fielen die nach dem Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium Bd. 4 erhaltenen Werte zu hoch aus, während nach Bauer-Deiss[2] und Methode I und II übereinstimmende Phosphorgehalte gefunden wurden.

Zusammenfassung

Einige der üblichen Methoden zur Phosphorbestimmung in wolframlegierten Stählen werden unter Anwendung von ^{185}W und ^{32}P einer Nachprüfung unterzogen. Dabei erweisen sich die Phosphorverluste durch Adsorption an dem Wolframsäureniederschlag als gering, so daß sie bei weniger anspruchsvollen Bestimmungen unberücksichtigt bleiben können. Erheblich größer sind dagegen die Fehler, die durch Mitfällung von Wolframsäure mit dem Ammoniummolybdatophosphatniederschlag entstehen können. Es werden zwei Methoden angegeben, nach denen eine quantitative Abtrennung des Wolframs und damit eine sichere Bestimmung des Phosphors möglich ist.

Herr Prof. Dr.-Ing. K. Schwabe ermöglichte es uns freundlicherweise, die Untersuchungen mit radioaktivem Wolfram und Phosphor im Zentralinstitut für Kernphysik Rossendorf, Bereich Radiochemie, durchzuführen. Ihm sei auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Literatur

[1] Analyse der Metalle, Bd. I Schiedsverfahren. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949. — [2] Bauer, O., u. E. Deiss: Probenahme und Analyse von Eisen u. Stahl. Berlin 1922. — [3] Etheridge, A. T.: Analyst **56**, 454 (1931); vgl. diese Z., **97**, 353 (1934). — [4] Finkener, R.: Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1638 (1878); vgl. diese Z. **21**, 566 (1882). — [5] Handbuch f. d. Eisenhüttenlaboratorium, Düsseldorf 1941. a) Bd. 2, b) Bd. 4. — [6] Kropf, A.: Laboratoriumsbuch f. d. Eisenhütten- u. Stahlwerkschemiker, Halle 1925. — [7] Lunge-Berl: Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, Berlin 1922. — [8] Nietzoldi, O.: Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949. — [9] Standard Methods of Analysis, Sheffield 1951. — [10] Weihrich-Winkel: Die chemische Analyse in der Stahlindustrie, Stuttgart 1954.

Dr. S. Spauszus, Deutsches Amt für Material- und Warenprüfung, Prüfdienststelle Magdeburg, Magdeburg C 1, Gr. Steinernetischstr. 4

Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Division of Building Research, Highett S. 21, Victoria, Australia

Determination of Phenylmercuric Compounds and Total Mercury in Paints

By
E. Hoffmann

(Received March 20, 1961)

In an investigation into the resistance of paints to the growth of fungi it became necessary to determine the amount of phenylmercuric compounds and total mercury present in a paint film. As a rule the quantity of paint film available is very small (at the most 200 mg), and as fungicides are added in concentrations from 0.03 per cent to 0.2 per cent the absolute amounts to be found are minute.

Qualitative Analysis for Phenylmercuric Compounds

The most frequently used phenylmercuric compounds are phenylmercuric acetate (P.M.A.), diphenylmercuric dodecenyl succinate (P.M.S.), phenylmercuric naphthenate (P.M.N.) and phenylmercuric-8-hydroxyquinolate (P.M.H.). The method has been tried for these compounds but it is likely that it would work generally for any phenylmercuric compounds.

Principle

Phenylmercuric compounds give, with diphenylcarbazone (D.P.C) in aqueous solution, an intensely coloured complex similar to that obtained with mercury salts, and this can be used for the quantitative determination of these compounds[2]. It has now been found that a similarly coloured complex is formed if D.P.C. is added to a solution of a phenylmercuric compound in benzene, and this can be used for its quantitative determination in a similar way to that described in the earlier paper. To extract a phenylmercuric compound from the paint film the latter is boiled with normal acetic acid. In this way the phenylmercuric compounds in the paint are converted into the comparatively easily soluble P.M.A. The acetic acid solution is neutralized with sodium bicarbonate to a p_H of 6 and extracted with benzene. Any phenylmercuric compounds which are present are extracted into the benzene, but inorganic compounds of mercury or other metals stay in the aqueous layer. (The separation of inorganic mercury compounds from organic mercury

compounds by extraction with benzene is a more convenient method than the separation by reacting with zinc powder, as described in a previous paper.[2]) The layer of benzene is washed with water, separated, and the P.M.A. is determined quantitatively in an aliquot with D.P.C. by matching the colour with the colour produced by adding a solution of P.M.A. in benzene of known concentration to benzene containing one drop of D.P.C. The method described here is only qualitative; the limit at which a phenylmercuric compound can be detected in 100 mg of paint film lies at approximately 0.04 per cent mercury as phenylmercuric compound. However, if blank tests are made a rough quantitative estimation can be achieved.

Procedure

Solutions needed. D.P.C. (0.5 per cent) in ethanol. P.M.A. solution (approximately 8 μg mercury per ml) in benzene. (The solution should be prepared daily from a concentrated stock solution as phenylmercuric compounds are absorbed by glass).

Weigh out 50 to 100 mg of the paint film, add 5 ml of normal acetic acid, 2 ml ethanol (this ensures good wetting of the paint film) and boil for 3 hours under reflux. Decant the solution, neutralize with sodium bicarbonate and extract with 50 ml of benzene in 10 ml portions. Wash the layer of benzene twice with 5 ml water and allow the water to settle. Place 2 to 5 ml of the benzene solution in a test tube, make up to 5 ml and add one drop of D.P.C. solution. In another test tube add benzene, a drop of D.P.C. solution, and add P.M.A. solution drop by drop while shaking.

Results

The experiments were carried out with a linseed oil paint of known composition, an alkyd flat enamel, a polyvinyl acetate paint and an alkyd gloss enamel, all purchased on the market. The phenylmercuric compounds used were P.M.A., P.M.S., P.M.H. and P.M.N. The composition of the linseed oil paint was as follows:

	per cent
"Rution"	16.9
Blanc Fixe	26.6
"Asbestine"	4.8
Raw linseed oil	16.0
Linseed standard oil, Z 5	5.3
Mineral turpentine	30.3
Cobalt as cobalt naphthenate	0.013

The phenylmercuric compounds were added to the paints to give concentrations of 0.03, 0.1 and 0.2 per cent mercury. Table 1 gives the results with the linseed oil paint and P.M.S. The results with the other three paints and phenylmercuric compounds were similar.

Each analysis was carried out in triplicate, using a fresh sample of paint film for each determination. The low value found for mercury in the phenylmercuric compound is probably due to the irreversible

Table 1. *Analysis for Phenylmercuric Compounds in Linseed Oil Paints*

Mercury compound	Mercury in paint film %	Quantity of paint film analyzed mg	Mercury expected μg	Mercury found μg
P.M.S.	0.043	200	86	20, 25, 22
	0.14	100	140	70, 60, 75
	0.28	60	168	90, 80, 75

absorption of these compounds on the pigments. This can be concluded from the fact that P.M.S. can be extracted from a polyvinyl acetate film with 90 per cent yield. However, it can be seen that a rough estimation is possible if blank tests can be carried out.

Determination of Total Mercury in a Paint Film

Principle

Southworth, Hodecker and Fleischer[3] have determined mercury in mercury compounds by igniting them in a Schoeniger oxygen flask, absorbing the vapours in nitric acid, and depositing the mercury electrolytically on a rotating platinum electrode. Small amounts of mercury present in a paint film can be converted into mercury nitrate in the same way. However, determination of the mercury, which may be as little as 20 μg, is not convenient by the electrolytic method and is better and more simply performed colorimetrically with D.P.C. The colorimetric determination can be carried out in two ways:

1. Matching the colour produced by adding D.P.C. to the mercury nitrate formed, with the colour of a solution of known mercury content. The amount of mercury nitrate which can be determined by this method is approximately 5 μg; if more is taken the colour becomes too strong and it is difficult to observe a colour change on addition of the mercury nitrate.

(2) Add a known amount of potassium cyanide (which should not be sufficient to transform all the mercury nitrate into mercury cyanide[1]) to the mercury nitrate solution of unknown content, add one drop of D.P.C. solution and compare the colour produced with that in a solution containing the same amount of potassium cyanide and a mercury nitrate solution of known concentration.

The second method is more accurate because of the larger quantities of mercury nitrate used for matching the colours.

Procedure

Solutions needed. D.P.C. solution as above. Potassium cyanide solution, 1 ml approximately equivalent to 12 μg mercury. Mercury nitrate solution containing approximately 6 μg mercury per ml. (The solution should be prepared daily from a stock solution.) A solution of sodium nitrate prepared by neutralizing 3 ml of concentrated nitric acid with sodium bicarbonate to p_H 6 and made up to 50 ml.

Weigh 50 to 100 mg of paint film on a filter paper carrier. Fold the paper and place it in the platinum holder of the Schoeniger flask, add 3 ml concentrated nitric acid to the flask, replace the air by oxygen and ignite. Allow to stand for

30 minutes, transfer the contents of the flask to a beaker and neutralize with sodium bicarbonate to p_H 6, make up to 50 ml. Take an aliquot for analysis and then proceed by either of the following methods.

Method 1. Place an aliquot containing approximately 6 μg mercury into a test tube, increase volume to 5 ml and add one drop of D.P.C. solution. In a second test tube place the same volume of the solution of sodium nitrate, add one drop of D.P.C. solution, and then add mercury nitrate solution until the colours in the two test tubes match.

Method 2. Place 1 or 2 ml of the solution of potassium cyanide into each of two test tubes. To the first test tube add so much of the unknown mercury nitrate solution that one drop of D.P.C. causes a slight colouration. Into the second test tube place the same quantity of potassium cyanide solution, the same volume of sodium nitrate solution as in the first test tube and one drop of D.P.C. solution. To the second test tube slowly add mercury nitrate solution and mix well until the colours match.

Some results with linseed oil paint and P.M.S. are recorded in Table 2, and results with other paints and phenylmercuric compounds are similar.

Table 2. *Analysis for Total Mercury in Linseed Oil Paints*

Mercury compound	Mercury in paint film %	Quantity of paint film analyzed mg	Mercury expected μg	Mercury found	
				Method 1 μg	Method 2 μg
P.M.S.	0.043	100	43	50, 40, 55	47, 48, 46
	0.14	80	112	100, 125, 130	116, 120, 110
	0.28	60	168	140, 135, 180	160, 180, 170

Each analysis for mercury in mercury nitrate solution was carried out in triplicate.

Summary

A quick method has been developed for the analysis of phenylmercuric compounds and total mercury in paints.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur schnellen Bestimmung von Phenylquecksilberverbindungen und Gesamtquecksilber in Anstrichmitteln beschrieben.

References

[1] Hoffmann, E.: Z. analyt. Chem. **169**, 258 (1959). — [2] Hoffmann, E.: Z. analyt. Chem. **174**, 48 (1960). — [3] Southworth, B. C., J. H. Hodecker and K. D. Fleischer: Analyt. Chemistry **30**, 1152 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **166**, 283 (1959).

Dr. E. Hoffmann,
Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization Division of Building Research, Graham Road, Highett S. 21, Victoria, Australia

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Die modernen physikalischen Methoden der analytischen Chemie behandelt H. KIENITZ[1] in einer zusammenfassenden Darstellung. Die analytischen Methoden lassen sich in chemische und physikalische Methoden einteilen. Die Bedeutung neuer physikalischer Analysenmethoden zur Bestimmung der Molekülstruktur wird an einer Verbindung mit der Summenformel $C_5H_{10}O_2$ erläutert. Aus den *IR-*, *Raman-* und *Kernresonanzspektren* kann die *Struktur der Verbindung* eindeutig festgelegt werden. Besonders vorteilhaft ist die Verbindung zweier Verfahren. Als Beispiel dafür ist die *quantitative Analyse eines Gasöl-Destillats* mit Hilfe der *Massenspektrometrie* nach *chromatographischer Vortrennung* angegeben. Die Vorteile und die starke Verbreitung der *Gaschromatographie* beruhen darauf, daß sie in einfacher Weise den Trennvorgang nicht nur zu identifizieren gestattet, sondern auch die quantitative Erfassung ermöglicht. Die neue Entwicklung der Gaschromatographie kommt auch durch die Einführung von Capillarsäulen und hoch empfindlichen Detektoren der analytischen Anforderung nach Erhöhung der Empfindlichkeit nach und ist damit eine Submikromethode geworden. Durch Mikro-Beleuchtungseinrichtungen und durch einen feinen Elektrodenstrahl können in der *IR-Analyse* bzw. *Röntgenanalyse* Oberflächen Punkt für Punkt abgetastet und analysiert werden. Bezüglich der quantitativen Genauigkeit sind die chemischen Verfahren den neuen physikalischen Methoden überlegen. Dies ist aber für die *Spurenanalyse*, wo die Reinheit einer Substanz aus der Bestimmung der Verunreinigung und nicht durch die Bestimmung der Hauptkomponente angegeben wird, belanglos. Den Schluß der ausgezeichneten Zusammenfassung bildet eine Betrachtung der Wirtschaftlichkeit von Analysenmethoden; durch die geringeren Personalkosten sind die Analysenkosten mit modernen automatischen physikalischen teuren Geräten in der Regel nicht höher als die Kosten für chemische Analysen.

[1] Chem.-Ing.-Techn. **32**, 641—650 (1960). Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh. H. SPECKER

Mit dem gegenseitigen Einfluß von Elementen auf die Strahlungsintensität in der Flamme befassen sich N. S. POLUEKTOV und S. B. POPOVA[1] in Fortführung früherer Versuche[2]. Die neuen Versuche zeigen, daß eine Verringerung der Strahlungsintensität von Calcium und Strontium nur stattfindet, wenn Zirkonium und Uran in der gleichen Lösung vorhanden sind, während sie ausbleibt, wenn man Zirkonium und Uran getrennt von Calcium und Strontium in die Flamme einführt. Daraus folgt, daß die Intensitätsverringerung auf der Bildung von schwer verdampfenden Verbindungen von Ca(Sr) mit Zr(U) beruht, in dem Augenblick, wo die Tropfen des Lösungsaerosols in der Flamme verdampfen. Die Strahlungsverringerung ist wahrscheinlich auf die Bildung von Ca(Sr) Al_2O_4 bzw. Ca(Sr) ZrO_3 zurückzuführen, wenn man Al- bzw. Zr-nitratlösungen benutzt. Im Falle von Calcium und Uran bilden sich mehrere Verbindungen, und bei der Kombination Sr-U entsteht eine Verbindung mit dem Molverhältnis Sr:U = 3:2.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 437—442 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. UdSSR. Odessa. — [2] POLUEKTOV, N. S., u. M. P. NIKONOVA: Ž. anal. Chim. **13**, 635 (1958); vgl. diese Z. **169**, 424 (1959). O. GAUTSCH

Flammenphotometrie. A. C. West und W. D. Cooke[1] berichten über die *Verwendung von Äthylendinitrilotetraessigsäure (ÄDTA) zur Beseitigung der Störungen durch Sulfat- und Phosphationen bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Calcium* (4226 Å), *Magnesium* (2852 Å), *Kobalt* (3453 Å), *Kupfer* (3247 Å), *Chrom* (4254 Å) und *Mangan* (4203 Å). Die Verff. finden, daß im p_H-Bereich zwischen 4 und 9 durch Zusatz von 0,1 m ÄDTA die Anionenstörungen beseitigt werden und außerdem die Intensitäten der Linien angehoben werden. Die *Beeinflussung der Calciumanalyse durch Aluminium und durch die Gegenwart von Protein* kann allerdings durch ÄDTA nicht vollkommen aufgehoben werden. Die Untersuchungen wurden mit einem Beckman-DU-Monochromator mit Knallgasbrenner durchgeführt, wobei zur Erzielung einer besseren Langzeitstabilität der Verstärker durch einen Philbrick UPA-2-Verstärker ausgetauscht wurde und als Hochspannungsversorgung für den 1 P 28-Multiplier ein John Fluke 403 M Stabilisierungsgerät (900 V, 0,1%) verwendet wurde. Besonders sorgfältig stellen die Verff. den Wasserstoff- und Sauerstoffdruck, die Strömungsgeschwindigkeiten sowie den Probendurchsatz ein. Dadurch erreichen sie, daß über den Zeitraum von 5 Monaten die Reproduzierbarkeitsmessungen an einer Probe aus 50 Einzelmessungen eine Standardabweichung von $\pm$ 4% ergaben.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1471—1474 (1960). Baker Lab., Cornell Univ., Ithaca, N.Y. (USA). F. Rosendahl

Fluorescenzspektrophotometrie. Bei der üblichen Vermessung von Fluorescenzanregungs- und Fluorescenzspektren sind die erhaltenen Kurven weitgehend durch die Intensität der anregenden Strahlung bzw. die Empfängerempfindlichkeit und die Monochromatordurchlässigkeit modifiziert. Um bei Veröffentlichungen Spektren, die mit verschiedenen Apparaturen aufgenommen worden sind, miteinander vergleichen zu können, schlagen C. A. Parker und W. T. Rees[1] vor, die entsprechenden Korrekturen anzubringen, die notwendig sind, um die vermessenen Kurven auf die „wahren Kurven" zurückzuführen. An Hand ihrer eigenen Apparatur zeigen die Verff., wie diese Korrekturen vorgenommen werden müssen und wie man die notwendigen Korrekturformeln experimentell bzw. aus den Daten der Herstellerfirmen herleiten kann. Außerdem zeigen die Verff., wie aus dem „wahren Fluorescenzspektrum" die Fluorescenzquantenausbeute durch Vergleich mit einer Substanz bekannter Quantenausbeute errechnet werden kann.

[1] Analyst **85**, 587—600 (1960). Admiralty Materials Lab., Holton Heath, Poole, Dorset. F. Rosendahl

Die analytische Anwendung der Absorptionskante der Elemente bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ist Gegenstand einer Untersuchung von H. W. Dunn[1]. Bei Bestrahlung mit weißen Röntgenstrahlen tritt bekanntlich für jedes Element in Abhängigkeit von der Ordnungszahl bei bestimmter Wellenlänge eine scharfe Absorptionskante auf. Die Lage dieser Absorptionskante ist demnach ein qualitativer Nachweis für das betreffende Element, aus der Höhe des Absorptionssprunges läßt sich die Menge bestimmen. Für die Konzentrationsbestimmung C eines Elementes ergibt sich folgende einfache Gleichung:

$$C = \frac{2{,}303}{\Delta_\mu \cdot l} \cdot \log \frac{T_{\lambda_1} \cdot T_{b\lambda_2}}{T_{\lambda_2} \cdot T_{b\lambda_1}}.$$

Dabei bedeuten T_{λ_1} die Zeit für eine spezifische Anzahl von Impulsen an der kurzwelligen Seite der Absorptionskante, T_{λ_2} entsprechend an der langwelligen Seite, $T_{b\lambda_1}$ und $T_{b\lambda_2}$ die Impulszahlen der Blindwerte. Δ_μ ist die Differenz der Absorptionskoeffizienten bei den beiden Wellenlängen und l die Länge der Meßzelle. Als Ana-

lysenbeispiel ist die *Bestimmung des Zirkoniums* in reinen Lösungen und *in Gegenwart von Nickel, Molybdän, Yttrium, Uran, Chrom, Eisen* und *Aluminium* angegeben; die Werte sind sehr befriedigend. Zusammenfassend weist Verf. daraufhin, daß die Absorptionskanten-Analyse wegen der relativ großen Unabhängigkeit durch dritte Partner der Röntgenfluorescenzanalyse überlegen ist und eine breite Anwendungsmöglichkeit verspricht.

[1] Talanta (London) **6**, 42—45 (1960). Oak Ridge Nat. Lab., Tenn. (USA).
H. Specker

Säulenchromatographie. P. Vestergaard[1] beschreibt ausführlich *Prinzip, Bau und Arbeitsweise eines Fraktionssammlers zur gleichzeitigen Probeentnahme aus mehreren chromatographischen Säulen.* — Die beschriebene Anordnung besitzt eine Kapazität von 100 Proberöhrchen (13×100 mm) für jede der sechs Säulen; eine Kapazitätserweiterung ist ohne größeren Aufwand möglich. — Die Proberöhrchen werden in sechs Reihen in auf Rädern laufende Gestelle eingesetzt, wobei jede Reihe 20 Proberöhrchen aufnimmt. Die einzelnen „Wagen" rollen hintereinander zur Fraktionsentnahme auf in einer schiefen Ebene angeordneten Schienen unter den Chromatographiesäulen vorbei. Dabei wird die Verweilzeit je Fraktion über einen Zeitgeber gesteuert, der durch einen magnetisch erregten Greifer die Weiterbewegung der „Wagen" regelt. — Die beschriebene Konstruktion erwies sich als einfach und billig im Bau. Ihre Anwendung in der Praxis führte zu befriedigenden Resultaten.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 554—559 (1960). Res. Fac., Rockland State Hospital, Orangeburg, N.Y. (USA). Annemarie Hollstein

Gaschromatographie. W. Simon[1] gibt eine Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie im organisch-chemischen Laboratorium. Verf. erläutert die Grundlagen, die prinzipielle Arbeitsweise und den typischen Aufbau eines Gaschromatographen. In einer Tabelle sind die heute im Handel erhältlichen Gaschromatographen (etwa 65 Typen) zusammengestellt und charakterisiert.

[1] Chimia (Aarau) **14**, 189—201 (1960). Organisch-chemisches Lab., Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich (Schweiz). Margot Zimmermann

W. J. de Wet und V. Pretorius[1] zeigen, daß *mit steigender Probenmenge die Trennwirksamkeit einer Säule abnimmt.* Es werden Gleichungen angegeben, mit deren Hilfe die Abhängigkeit der Trennwirksamkeit einer Säule von der Probenmenge darstellbar ist. Die Trennwirksamkeit wird um so größer, je konzentrierter die zu trennende Substanz auf die Trennsäule kommt. Durch eine große Anzahl von Messungen wird dieser Befund experimentell bestätigt und eine Apparatur mit einer entsprechend dimensionierten Verdampfungskammer beschrieben. Außerdem wird noch über die Abhängigkeit der Trennwirksamkeit und der injizierbaren Menge Substanz (Benzol, Toluol) von der Menge Trennflüssigkeit berichtet.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 169—174 (1960). Dep. Agricult. Physical Chem., Univ. Pretoria (Südafrika). E. Bayer

Für Substanzgemische mit sehr weit auseinanderliegenden Retentionsvolumina hat sich die *lineare, kontinuierliche Temperaturerhöhung im Verlauf der Trennung* experimentell gut bewährt. S. Dal Nogare und W. E. Langlois[1] haben nun theoretisch eine Gleichung zur Ermittlung der Retentionszeit t_r angegeben:

$$t_r = \int_0^L dx/v_s$$

(v_s = Geschwindigkeit einer Lösungsmittelbande in cm/min. L = Länge der Säule in cm).

$$v_s = \frac{MRT/p_0MgA(1 + a \cdot e^{b/T})}{\sqrt{1 + (2JMTp_0^2)(1 - x/L)}}.$$

In obiger Gleichung sind folgende Größen vorgegeben: M Gasdurchfluß in g/min, R Gaskonstante, T Säulentemperatur in °K, p_0 Ausgangsdruck der Säule, Mg Molekulargewicht des Trägergases, A Teil des Querschnittes, der vom Trägergas eingenommen wird in cm², L Länge der Säule, a und b sind Konstanten, die experimentell bestimmt werden. J kann aus folgender Gleichung bestimmt werden:

$$J = (p_i^2 - p_0^2)/2\,MT$$

(p_i Eingangsdruck, p_0 Ausgangsdruck). Die experimentell gefundenen Retentionszeiten stimmen mit den theoretisch ermittelten Werten gut überein. — Für *n-Paraffine* werden die Retentionszeiten-Kohlenstoffzahl-Beziehungen bei verschiedenen Aufheizzeiten angegeben. Die Trennwirksamkeit, ausgedrückt in Anzahl theoretischer Böden, nimmt mit steigender Retentionszeit zu. Die Trennwirksamkeit nimmt mit zunehmender Differenz zwischen Anfangs- und Endtemperatur ab. Verschiedene Trennflüssigkeiten werden hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für die Thermo-Chromatographie untersucht.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 767—770 (1960). Polychem. Dept., E. I. du Pont de Nemours, Inc., Wilmington, Del. (USA). E. Bayer

Die Reaktions-Gaschromatographie ist nach F. Drawert, R. Felgenhauer und G. Kupfer[1] ein Verfahren, bei dem die zu analysierenden Substanzen in einem der Trennsäule vorgeschalteten Reaktionsgefäß in besser trennbare Verbindungen umgewandelt werden. Vorläufer dieser Abart der Gaschromatographie ist vor allem die pyrolytische Gaschromatographie, für die schon zahlreiche Anwendungsbeispiele beschrieben worden sind. Das Reaktionsgefäß ist außerhalb des Luftthermostaten des Gaschromatographen angebracht. Für Stoffe, die normal untersucht werden sollen, ist eine 2. Injektionsstelle hinter der Reaktionskammer vorhanden. Hinter dem Reaktor befindet sich im Thermostatenraum ein 2. Reaktionsgefäß mit einer Füllung aus CaH_2 auf Sterchamol (1:1), in der das Reaktions- und Injektionswasser quantitativ zu H_2 reduziert wird, das auch als Trägergas verwendet wird. — Zur *Analyse von Alkoholen als Ester der salpetrigen Säure* wird die wäßrig alkoholische Lösung mit 50% Weinsäure versetzt und bei Zimmertemperatur in den mit $NaNO_2$ auf Sterchamol (1:1) gefüllten Reaktor eingespritzt. Die Methode ist zur *Blutalkoholbestimmung* geeignet. Das Gesamtblut wird durch ein Doppelkanülsystem gleichzeitig mit Säure aufgegeben. Gute Analysenergebnisse werden auch erzielt, wenn $NaNO_2$-haltige Lösungen in die Reaktorfüllungen Weinsäure-Sterchamol (1:1) oder Oxalsäure-Sterchamol (1:1) injiziert werden. — Zur *Analyse von Alkoholen als Olefine* werden die Lösungen auf H_3PO_4-Sterchamol (1:2) bei 200—300° C umgesetzt. Zur *Blutalkoholbestimmung* kann das Gesamtblut direkt in den Reaktor eingespritzt werden. Auch *glycerin*haltige Lösungen können an diesem Reaktor bei 310° C über Acroleinbanden analysiert werden. *2-Mercaptothiazolidinäther* spalten hier bei 250° C ihre Alkoholkomponenten ab, die als Olefine analysiert werden. *Carbonsäuren* werden decarboxyliert und können dann weiter untersucht werden. — Die *Analyse von Alkoholen als Kohlenwasserstoffe* ist mit der Reaktorfüllung Raney-Nickel auf Sterchamol (1:10) bei 170° C möglich. — Als Trennsäulen dienen in fast allen Fällen

etwa 6 m lange Kolonnen mit 35% Dinonylphthalat auf Sterchamol. Die Trenntemperaturen liegen bei 60—125° C, der H_2-Gasdurchfluß beträgt etwa 50 ml/min.

[1] Angew. Chem. **72**, 555—559 (1960). Bundesforsch.anst. f. Rebenzüchtung, Geilweilerhof, Abt. Biochemie u. Physiologie, Siebeldingen über Landau/Pfalz.

MARGOT ZIMMERMANN

Carbowax 400 als stationäre Phase für die Gaschromatographie empfiehlt L. R. DURRETT[1] zur *Bestimmung von Spuren Benzol und Toluol in Flugzeugbenzin* sowie zur *Bestimmung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen in Benzol oder Toluol*[2]. Carbowax 400 (Polyäthylenglykol, Molekulargewicht ~ 400) zeigt ein ausgeprägtes selektives Lösungsvermögen für Aromaten, so daß Benzol (Kp 80° C) und aliphatische Kohlenwasserstoffe vom Siedepunkt 170° C bei 80° C gleiche Retentionszeiten aufweisen. — Zur *Herstellung der Säulenfüllung* werden 80 g Carbowax 400 in 400 ml Aceton gelöst und in einer geräumigen Schale mit 200 g Trägermaterial (Firebrick, 30—60 mesh, mit Königswasser und verd. Natronlauge gewaschen) verrührt. Nach Abdampfen der Hauptmenge Aceton auf einem Wasserbad wird unter einem Infrarotstrahler und schließlich über Nacht im Vakuumschrank bei 70° C getrocknet. Nach Sieben auf 30—60 mesh wird eine 3 m lange Kolonne gefüllt. — Zur *Bestimmung von Benzol und Toluol in Flugzeugbenzin* werden 0,003 ml bei 100° C und einer Trägergasmenge von 80 ml/min unter Zusatz von o-Xylol als innerem Standard chromatographiert. Die Aliphaten werden nach 0—5 min, Benzol, Toluol und o-Xylol nach 6, 10 und 22 min eluiert. — Bei einer Testprobe mit 1,42% Benzol und 4,98% Toluol errechnete sich aus 10 Bestimmungen eine mittlere Abweichung von 0,02 bzw. 0,05%. — Die gleichen Trennbedingungen können umgekehrt zur Bestimmung von aliphatischen Verunreinigungen in Benzol und Toluol verwendet werden. Als innerer Standard eignet sich n-Nonan.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1393—1396 (1960). Shell Oil Co., Houston Refinery Lab., Houston, Tex. (USA). — [2] Andere Methoden der Untersuchung von Benzol und Toluol vgl. F. A. FABRICIO, R. W. KING, C. C. CERATO u. J. W. LOVELAND: Analyt. Chemistry **31**, 2060 (1959); vgl. diese Z. **179**, 153 (1961). H. GARSCHAGEN

Über den Nachweis anorganischer Gase mit dem Ionisationsdetektor nach LOVELOCK[1] berichtet R. LESSER[2]. Da die Anregungsenergie von Argon mit 11,6 eV tiefer als die Ionisationsenergien anorganischer Gase wie H_2, N_2, O_2, CO liegt, können diese Moleküle durch angeregte Argonatome nicht ionisiert werden. Verf. hat gefunden, daß bei Anwesenheit von kleinen konstanten Mengen einer organischen Substanz ein relativ hoher konstanter Ionisationsstrom erzeugt wird, der bei Zutritt von kleinen Mengen anorganischer Gase plötzlich zusammenbricht und auf dem Schreiber einen Ausschlag hervorruft. Der konstante Zusatz an organischer Substanz wird dadurch erzeugt, daß der aus der chromatographischen Säule austretende Gasstrom vor dem Detektor durch ein Glasröhrchen mit einer festen organischen Verbindung (Tetrachlorbenzol) geführt wird, wo er sich bei konstanter Temperatur entsprechend dem Dampfdruck konstant belädt. Das Verfahren ist geeignet zur Analyse von Gasen, die bei der Heißextraktion von Metallen frei werden. Auch Methan, das ebenfalls eine höhere Ionisationsenergie als Argon hat, wird so nachgewiesen. Das Verfahren ist unabhängig von den Verff. schon von V. WILLIS[3] beschrieben worden.

[1] LOVELOCK, J. E., J. Chromatography **1**, 35 (1958); vgl. diese Z. **164**, 416 (1958). — [2] Angew. Chem. **72**, 775—777 (1960). Vakuummetallurgisches Lab., W. C. Heraeus GmbH, Hanau. — [3] Nature (London) **184**, 894 (1959).

MARGOT ZIMMERMANN

Die gaschromatographische Trennung von Krypton, Stickstoff und Methan ist M. Krejčí[1] an einer neuen gemischten Säulenfüllung aus 10Gew.-% Aktivkohle „Superboron" und 90 Gew.-% Molekularsieb 5 Å gelungen. Es wird der früher beschriebene Gaschromatograph[2] verwendet. Die quantitative Auswertung geschieht an Hand der Peakhöhen.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 2457—2459 (1960). Lab. Gasanalyse, Akad. Wiss., Brno (Brünn) (ČSSR). — [2] Janák, J., M. Krejčí u. H. E. Dubský: Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 1080 (1959); vgl. diese Z. **166**, 121 (1960).
Margot Zimmermann

C. Hishta, J. P. Messerly, R. F. Reschke, D. H. Fredericks und W. Crooke[1] *chromatographieren feste, organische Verbindungen bis zu 250° C unter ihrem Siedepunkt.* Sie verwenden Säulen mit 0,05—0,2% Trennflüssigkeit auf Glasmehl (200 μ Durchmesser) und geben etwa 100 μg zu trennende Substanzen ein. Als Beispiel von Trennungen an einer 2 m-Säule mit 0,05% Siliconöl auf Glasmehl werden aufgeführt: *n-Octacosan* (KP 412° C), Trenntemperatur 200° C, Retentionszeit 21 min; *Anthracen* (KP 354° C), Trenntemperatur 100° C. Retentionszeiten unter 20 min werden erhalten bei *Chrysen* (KP 448° C, Trenntemperatur 190° C); *Anthrachinon* (KP 380° C, Trenntemperatur 175° C), *p-Dibrombenzol* (KP 218° C, Trenntemperatur 103° C), *Octadecanol* (KP 210° C/15 Torr, Trenntemperatur 200° C), *1,3-Diphenylbenzol* (KP 363° C, Trenntemperatur 200° C), *Ölsäuremethylester* (KP 216° C/20 Torr, Trenntemperatur 148° C). Die Zahl theoretischer Böden ist kleiner als bei normalen Säulen. Leider wird keine Angabe über die Größenordnung des Trägergasdurchflusses gemacht.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 880 (1960). Bristol Labs. Syracuse, N.Y. und Cornell Univ., Baker Lab. Ithaca, N.Y. (USA). E. Bayer

Gas-Verteilungschromatographie von Pyridinderivaten mit einem neuen Träger. Wenig polare Trennflüssigkeiten auf Kieselgur (Celite, Chromosorb) führen bei der Trennung von Pyridinderivaten zu stark asymmetrischen Elutionskurven. A. W. Decora und G. U. Dinneen[1] stellen aus dem käuflichen Detergens „Tide" (Fa. Procter & Gamble) ein neues Trägermaterial her, mit dem symmetrische Banden erhalten werden. Das Detergens wird vor Gebrauch zerkleinert, die Fraktion zwischen 40—60 mesh ausgesiebt und 24 Std bei 185° C getrocknet. Danach wird nochmals gesiebt und mit Petroläther (30—60° C) im Soxhlet extrahiert. Je 100 g des zurückgebliebenen Granulates werden mit je 15 g der in verwendeten Trennflüssigkeiten (Squalan, Mineralöl, Apiezon L, Siliconvakuumfett, Siliconöl DC 703, Octoil, Dikresylphosphat, Diphenylphthalat [DPP] und Monohydroxyäthyl-trihydroxypropyl-äthylendiamin [MTÄ]) imprägniert. Die Trenntemperatur beträgt 60° C bei einem Trägergasdurchfluß von 60 ml He/min. Nach den Werten einer umfangreichen Tabelle sind die Selektivitätseigenschaften von DPP und MTÄ komplementär. 15 Pyridinderivate werden vollständig aufgetrennt, wenn eine 3,5 m-Säule mit DPP auf „Tide" (siehe oben) 1:10 und eine 3,5 m-Säule mit MTÄ auf „Tide" 1:10 hintereinander geschaltet werden und bei 130° C und einem Heliumdurchfluß von 90 ml/min gearbeitet wird. Diese Säulenkombination hat eine Wirksamkeit von 1890 theoretischen Böden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 164—169 (1960). Laramie Petroleum Research Center, Bureau of Mines, U.S. Department of the Interior, Laramie, Wyo. (USA).
E. Bayer

Über systematische qualitative Prüfungen auf funktionelle Gruppen zur Identifizierung von unbekannten Komponenten bei gaschromatographischen Trennungen berichten J. T. Walsh und C. Merritt jr.[1]. Die Verff. beschreiben eine mit geringem

apparativem Aufwand durchführbare Methode, um die getrennten, den Detektor verlassenden Komponenten mit Hilfe von Gruppenreagentien zu identifizieren. Der Detektorausgang ist mit einem Stahlrohr (Außendurchmesser 0,65 cm) verbunden, welches mit einer Gummi-Serumkappe verschlossen ist. Durch diesen Stopfen werden 5 Stahlkanülen, die jeweils in ein mit Gruppenreagens gefülltes Glasgefäß eintauchen, in das Stahlrohr eingeführt. Durch diese Anordnung wird der mit Substanz beladene Trägergasstrom in 5 gleiche Teile geteilt, welche mit verschiedenen Reagentien auf funktionelle Gruppen geprüft werden. — Durch einen vor das Stahlrohr geschalteten Dreiwegehahn ist es möglich, ein zweites analoges System mit 5 Röhren anzuschließen. Wenn eine Komponente den Detektor passiert hat, kann durch Betätigen des Hahnes der nächste Peak in dem zweiten System untersucht und das erste wieder neu hergerichtet werden. — Es werden Reagentien aufgeführt, welche charakteristische Farb- oder Fällungsreaktionen mit folgenden Gruppen ergeben: Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Mercaptane, Sulfide, Bisulfide, Amine, Nitrate, Doppelbindungen (aromatische und aliphatische) und Alkylhalogenide. Die Nachweisgrenzen betragen je nach Stoffklasse 20—100 μg. — Die beschriebene Methode kann besonders in Kombination mit den Retentionsdaten der getrennten Stoffe vorteilhaft zur Aufklärung von Substanzgemischen herangezogen werden. Beispiele werden in der Originalarbeit angeführt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1378—1381 (1960). Pion. Res. Div., Quartermaster Res. Engng. Center, U. S. Army, Natick, Mass. (USA). H. Garschagen

Ein Ionisationsdetektor für die Gaschromatographie. E. Haahti, T. Nikkari und E. Kulonen[1] teilen mit, daß der von J. E. Lovelock[2] angegebene Empfänger auch ohne ^{90}Sr-Strahlungsquelle gut arbeitet, wenn er aus Glas gebaut ist. Es werden alle Fraktionen gut angezeigt. Die von den Verff. verwendete neue Konstruktion hat den Vorteil, daß der Grundionisationsstrom und der Geräuschpegel wesentlich niedriger liegen, und bewirkt eine bessere Stabilität bei hohen Anodenpotentialen. Die Empfindlichkeit ist die gleiche wie beim Empfänger von Lovelock. Zur besseren Reinigung der Ionisationskammer besteht das Gerät (Abb. 1) jetzt aus 2 Teilen, die mit Hilfe eines B 29 Pyrex-Glasschliffes zusammengesteckt werden. Die Zentralelektrode ist ein 12 × 0,5 mm großes Platinplättchen. Als Anode dient entweder wie bei Lovelock ein Silberplättchen (0,3 × 25 × 71 mm) mit einer 10 mC ^{90}Sr-Strahlungsquelle oder beim Arbeiten ohne diese ein Aluminiumplättchen. Verff. haben ihre Untersuchungen mit *Methylestern von Fettsäuren* an Celite 545 (100—200 mesh) mit 20% Apiezon L in einer 1,20 m langen Kolonne (Durchmesser 4 mm) mit Argon von 0,5 at Eingangsdruck bei 180° C durchgeführt.

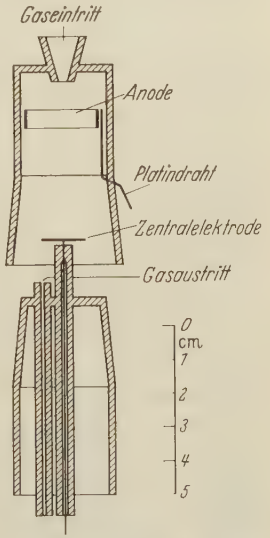


Abb. 1. Detektor nach Haahti, Nikkari und Kulonen

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 372—373 (1960). Dep. Med. Chem., Univ. Turku (Finnland). — [2] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 35 (1958); vgl. diese Z. **164**, 416 (1958). Margot Zimmermann

Papierchromatographie. *Chloranilsäure* (2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-p-chinon) wird von H. S. R. Barreto und R. C. R. Barreto[1] als Reagens auf *Alkali- und Erdalkalimetallionen* empfohlen. Mit einer 0,1%igen ätherischen Lösung des Reagenses in Verbindung mit der Eintauchmethode (an Stelle des Besprühens)

lassen sich unter dem UV-Licht noch Flecke von 0,2—0,5 μg Na, K, Li und von 0,5—5 μg Ba, Ca, Sr und Mg nachweisen. Zur Papierchromatographie verwenden die Autoren Macherey & Nagel Nr. 261-Filterpapier und 96% Äthanol-2 n Essigsäure (80:20) als Lösungsmittel. Die R_f-Werte betragen: $Na^+ = 0{,}56$, $K^+ = 0{,}35$, $Li^+ = 0{,}89$, $Mg^{2+} = 0{,}85$, $Ca^{2+} = 0{,}70$, $Ba^{2+} = 0{,}14$, $Sr^{2+} = 0{,}26$.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 153—155 (1960). Nat. School Agric., Rural Univ., Rio de Janeiro und Inst. Phthisiol. Pneumol., Univ. Rio de Janeiro (Brasilien). R. Fresenius

Eine schnelle Papierionophorese in Lösungen organischer Puffersubstanzen hoher Ionenstärke im p_H-Bereich 3,3—9,3 haben L. N. Werum, H. T. Gordon und W. Thornburg[1] ausgearbeitet. Verwendet wird eine Batterie von Misco-Apparaten (Microchemical Specialties Co., Berkeley), die etwas abgewandelte Wieland-Fischer-Geräte[2] sind; so können Trennungen in fünf verschiedenen Pufferlösungen gleichzeitig unter genau gleichen Bedingungen ausgeführt werden. Es kann mit nur 5 oder 10 ml Pufferlösung gearbeitet werden, die nach jedem Versuch verworfen wird. Elektrolysiert wird mit 300 V entspr. 30 mA, die Streifen (Whatman Nr. 4, 3—5 cm breit, 24 cm lang) werden auf einer Heizplatte getrocknet. Die genau angegebenen Pufferlösungen sind hergestellt: FPF aus Ameisensäure, Pyridin, Formamid und Wasser (p_H 3,3), DFF aus Ameisensäure, 2-Dimethylaminoäthanol, Formamid und Wasser (p_H 4,0), ADF aus Dimethylaminoäthanol, Eisessig, Formamid und Wasser (p_H 4,7), IAF aus β,β'-Iminodipropionitril, Eisessig, Formamid und Wasser (p_H 6,0), DPF aus 2-Dimethylaminopropionitril, Eisessig, Formamid und Wasser (p_H 7,2), EAF aus N-Äthylmorpholin, Eisessig, Formamid und Wasser (p_H 8,0), DAF aus Dimethylaminoäthanol, Eisessig, Formamid und Wasser (p_H 9,3), und DBF aus Dimethylaminoäthanol, Borsäure, Formamid und Wasser (p_H 9,3). Die p_H-Werte sind ohne Formamidzusatz gemessen, sie sind an der Glaselektrode bei 30% Formamidzusatz um 0,5 höher. (Ausnahmen sind DPF, EAF und DAF, sie zeigen keine Änderungen.) Die Pufferlösungen sind zur *Trennung von Aminosäuren, Peptiden und Carbohydraten* geeignet. Für *Proteintrennungen* muß Formamid durch Harnstoff ersetzt werden. Die Verwendung dieser Pufferlösungen bringt als besonderen Vorteil, daß bereits in 1—3 Std ausreichende Trennungen erreicht werden, da geladene Substanzen als kompakte Flecken, ohne Adsorption am Papier und mit konstanter Geschwindigkeit relativ schnell wandern. Die Wanderweiten werden auf Amaranth (auch auf Apolon, Brillantblau FCF oder Chinacrin) als Bezugssubstanz bezogen und sind für 21 niedermolekulare organische Substanzen für die Puffersysteme FPF, ADF, DPF, DAF und DBF bestimmt worden. Auf die Beweglichkeit von Boratkomplexen, auf die Trennfähigkeit, auch auf die Trennung von Proteinen, sowie auf die Vor- und Nachteile dieser Methode ist auf das ausführlichste eingegangen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 125—145 (1960). Univ. of California, Berkeley u. Calif. Packing Corp., Emmeryville, Calif. (USA). — [2] Wieland, T., u. E. Fischer: Naturwissensch. **35**, 29 (1948); vgl. diese Z. **135**, 63 (1952). K. Cruse

Für die Zeitmessung bei coulometrischen Analysen, insbesondere zur exakten Messung kurzer Stromstöße, empfehlen F. Vorstenburg und A. W. Löffler[1] die Verwendung eines elektronischen Zählers (an Stelle einer Stoppuhr), durch den die Zahl der Impulse eines frequenzkonstanten Quarzoscillators gezählt wird. Der Elektrolysestrom durchfließt hierfür eine Zener-Diode ZL 6 und ruft an dieser bei Stromstärken zwischen 0,25 und 200 Milliamp. eine Potentialdifferenz von etwa 6 V hervor, eine Spannung, durch welche eine Diode OA 81 zwischen Oscillator und Zähler durchgängig wird, so daß die Dauer des Stromflusses exakt gemessen werden

kann (die Diode sperrt ohne die anliegende Spannung von 6 V). Bei einer Frequenzkonstanz des Oscillators auf 0,001% wird der theoretische Fehler von 1/f sec (f = Frequenz) trotz der trägheitslosen Schalter nicht ganz erreicht.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 422—423 (1960). Lab. analyt. Chem., Techn. Univ., Delft (Niederlande). K. Cruse

Mit der derivativen Polarographie an festen, rotierenden Elektroden in Salzschmelzen befaßt sich I. D. Pančenko[1]. Er untersucht die Chloride von Silber, Blei und Cadmium, wobei als Grundelektrolyt ein eutektisches Gemisch von LiCl-KCl verwendet und die Polarogramme mit einem Heyrovský-System aufgenommen wurden (Differentialschema, Galvanometerempfindlichkeit $1{,}6 \cdot 10^{-9}$ A/mm). Die Badtemperatur betrug 400 ± 2° C. Als Kathode diente ein Platindraht (⌀ 1 mm, Länge 8 mm), als Anode ein Platinblech (Oberfläche 4 cm²). Die Elektroden wurden von einem Synchronmotor wahlweise auf 100, 500, 750 und 1500 U/min gehalten. In den Schmelzen, die die zu untersuchenden Elemente in der Konzentration 0,0002—0,001 m enthielten, wurden die Polarogramme der einzelnen Substanzen sowie die aller Substanzen zusammen aufgenommen, woraus sich für Silber das Halbwellenpotential zu −0,9 V, für Blei zu −0,95 V ergaben. Cadmium weist 2 Sprünge auf: bei −1,1 V (Subchlorid) und −1,3 V. Die Diffusionsströme, welche zwischen 0,06 Milliamp. und 32 Milliamp. liegen, sind den Konzentrationen linear proportional. Es zeigt sich, daß mit wachsender Drehzahl der Elektroden die Intensitäten der Diffusionsströme ansteigen.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 388—390 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. anorg. Chem. Akad. Wiss. UkrainSSR, Kiev. O. Gautsch

Hochfrequenztitrimetrie. Eine Apparatur zur Hochfrequenztitration mit einem „190 MHz parallel transmission line oscillator" verwenden D. L. Manning und O. Menis[1] mit gutem Erfolg zur *Endpunktsbestimmung von Säure-Basen-Titrationen*. Beschrieben werden ferner Titrationen von *freier Säure in Uranylsulfatlösungen*, von *Sulfationen mit Barium* und von *Thorium mit Oxalsäure und Äthylendiamintetraessigsäure*.

[1] Talanta (London) **6**, 30—41 (1960). Oak Ridge National Lab., Oak Ridge, Tennessee (USA). R. Fresenius

Zur Bestimmung der Elektronigkeit von Elektrodenreaktionen hat J. Mašek[1] eine einfache mikrocoulometrische Anordnung beschrieben und geprüft und die möglichen Fehlerquellen diskutiert. In der Zelle (Abb. 1) wird an der Tropfelektrode *1* (3 mm stark, t = 2,35 sec, m = 2,73 mg/sec bei 50 cm Hg-Säule in 0,1 n KCl-Lösung bei offenem Stromkreis) gegen die Bleistift-Graphit-Elektrode *2* polarographiert (nach Behandeln mit Stickstoff durch die Zuleitung *4* und Überleiten von Stickstoff während der Messungen) und anschließend bei aus dem Polarogramm als geeignet entnommenem Tropfelektrodenpotential elektrolysiert und weiter registriert. Das Potential wird hierbei gegen die Bodenquecksilberelektrode *3* gemessen und durch Nachregeln konstant gehalten, so daß eine zuverlässige Grundstromkorrektur möglich ist. Das gewählte Potential soll mindestens 200 mV positiver sein als das Reduktionspotential eines weiteren Elektrodenprozesses. Nach Elektrolyse

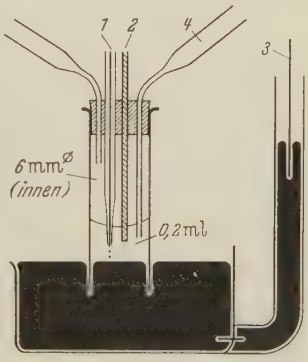


Abb. 1
Mikrocoulometierzelle von Mašek

wird abermals ein Polarogramm aufgenommen, so daß einerseits die zur Elektrolyse verbrauchte Strommenge planimetrisch bestimmt, die umgesetzte Stoffmenge aus dem Vergleich beider Polarogramme ermittelt und damit die Elektronigkeit der Elektrodenreaktion einfach berechnet werden kann. Voraussetzung für zuverlässige Ergebnisse ist, daß irreversible Reaktionen erfolgen, wie z.B. die Reduktion von H^+ in HCl (in 0,1 n KCl-Lösung), von $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ in 0,1 n Salzsäure oder von N_3H in 14 m Schwefelsäure, die sämtlich eindeutig als einelektronig bewiesen werden. (Maximalfehler: 8%, 8%, 13%.) Ein Fehler von etwa 3% kann dabei auf rein versuchstechnische Fehler zurückgeführt werden.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 416—421 (1960). Polarograph. Inst., Tschechoslov. Akad. Wiss., Prag (ČSSR). K. Cruse

Zur schnellen quantitativen Analyse von Nuklidgemischen schlägt D. G. Olson[1] die „standard source nullification"-Methode vor, die der kürzlich von W. Lee[2] angegebenen Methode ähnelt. Das γ-Spektrum des Nuklidgemisches (^{144}Ce, ^{106}Ru, ^{137}Cs und ^{95}Nb) wird mit einem 256-Kanal-Analysator mit automatischer Totzeitkorrektur aufgenommen; anschließend wird durch eine Impulsumkehrschaltung ein Komplementärbild des Spektrums erzeugt. Durch aufeinanderfolgende Messung von Standardpräparaten der im Gemisch vorhandenen Nuklide, die vorher durch γ- und $4\pi\beta$-Messung geeicht wurden, wird dann ein Photopeak nach dem anderen aus dem Spektrum entfernt. Die Messung der Standards erfolgt in der Reihenfolge ihrer γ-Energien und zwar beginnend bei hohen Energien und wird unter den gleichen Bedingungen vorgenommen wie die Messung des zu analysierenden Gemisches. Die zur vollständigen Unterdrückung eines Photopeaks benötigte Zeit ist ein Maß für die in der Analysensubstanz vorhandene Aktivität des betreffenden Nuklides. Wird z.B. das Nuklidgemisch 2,0 min lang gemessen und beträgt die Zeit zur Unterdrückung des ^{137}Cs-Photopeaks 1,0 min unter Verwendung eines Standards mit einer Zerfallsrate von $1 \cdot 10^6$ dpm, so ergibt sich die im Gemisch vorhandene ^{137}Cs-Aktivität zu

$$\frac{\text{Unterdrückungszeit (1,0 min)}}{\text{Aufbauzeit (2,0 min)}} \cdot \text{Zerfallsrate des Standards } (1 \cdot 10^6 \text{ dpm}) = 5 \cdot 10^5 \text{ dpm}.$$

Nach vollständiger Unterdrückung aller im Gemisch vorhandenen Nuklide stellt das γ-Spektrum eine bei 100% liegende Horizontale dar, da gleichzeitig mit den Photopeaks auch die Compton-Kontinua kompensiert werden. Der Fehler der Bestimmung beträgt mit 95%iger statistischer Sicherheit bei Präparatestärken von 10^4—10^6 dpm für ^{144}Ce ± 13%, für ^{106}Ru ± 4,8%, für ^{137}Cs ± 8,8% und für ^{95}Nb ± 7,3%; für die vollständige Analyse eines aus den 4 erwähnten Nukliden bestehenden Gemisches werden etwa 20 min benötigt. In der beschriebenen Form ist das Verfahren auf Nuklide mit nicht zu kleinen Halbwertszeiten beschränkt, da stets eine Anzahl geeichter Standardpräparate zur Verfügung gehalten werden muß. Für kurzlebige Nuklide wird jedoch die Möglichkeit angedeutet, das γ-Spektrum des Standardpräparates auf einem Magnetband zu ‚konservieren' und bei der Analyse dieses Band als Standard zu verwenden.

[1] Talanta (London) **6**, 201—208 (1960). Philips Petroleum Company, Idaho Falls, Idaho (USA). — [2] Lee, W.: Analyt. Chemistry **31**, 800 (1959); vgl. diese Z. **173**, 159 (1960). K. H. Neeb

Über eine einfache Methode zur Messung der Radioaktivität von nicht flüchtigen ^{14}C-markierten Verbindungen berichten V. I. Majmind, M. I. Lerman und L. A. Nejman[1]. — *Ausführung.* Man bringt auf eine Aluminiumscheibe von 18 mm ∅ eine Scheibe Whatman-Papier Nr. 2 vom gleichen Durchmesser und

tropft auf die Papiermitte aus einer automatischen Mikropipette etwa 10 μl Lösung des radioaktiven Stoffes in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel (Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton). Dabei ist darauf zu achten, daß die Flecken der Prüflösung und der Vergleichslösung ähnliche Form haben. Nach dem Trocknen im Exsiccator bei Raumtemperatur mißt man die Aktivität mit einem Zähler. — Verglichen mit dem üblichen Verfahren, bei dem die Substanz verbrannt, das entwickelte $^{14}CO_2$ in $Ba^{14}CO_3$ übergeführt und dann gemessen wird, ist das beschriebene Verfahren viel einfacher und rascher durchzuführen, es erfordert viel weniger Probematerial, die Empfindlichkeit ist etwa 2,5mal größer; die Resultate der beiden Verfahren stimmen auf etwa 3% überein, wie die an sehr verschiedenen organischen Verbindungen durchgeführten vergleichenden Untersuchungen gezeigt haben. Die Methode ist wahrscheinlich auch für mit ^{35}S markierte Verbindungen anwendbar.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 371—373 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. biol. u. med. Chemie., Akad. Med. Wiss. UdSSR. O. Gautsch

Über die durch unterschiedliche Färbung der Probenlösungen hervorgerufenen Fehler der ^{3}H- und ^{14}C-Messung mit flüssigen Scintillatoren und deren Beseitigung berichtet R. J. Herberg[1]. Die relative Zählausbeute gefärbter Lösungen *(Blut, Methylrot, Bromthymolblau)* ist demnach für ^{3}H und ^{14}C linear von der reziproken Absorption der Lösung bei 400 nm abhängig. An Hand einer vorher aufgestellten Eichkurve können die Zählraten verschieden stark gefärbter Lösungen auf eine Standardfärbung reduziert werden. Die Korrekturkurven verlaufen linear über den gesamten $\frac{1}{A}$-Bereich bis herunter zu Werten von 1,8—2,0 (entsprechend einer optischen Durchlässigkeit von 27,8—31,6%) und sind für Zählrate und Nullrate verschieden. — Die Stärke des durch die Färbung der Lösungen hervorgerufenen ‚quenching'-Effektes kann durch Bestimmung des Zählratenverhältnisses bei 2 verschiedenen Kanallagen ermittelt werden. Aus diesen Messungen geht hervor, daß für ^{14}C verschiedene Aktivitätspegel fast gleichstark gedrückt werden, daß sich die Veränderung des Untergrundes jedoch wesentlich davon unterscheidet. Für ^{3}H verlaufen die geradlinigen Abhängigkeiten der relativen Zählraten vom Zählratenverhältnis für verschiedene Aktivitätspegel sowie für den Nullpegel etwa einander parallel.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1468—1471 (1960). Lilly Res. Lab., Indianapolis, Ind. (USA). K. H. Neeb

Neue colorimetrische Anwendungen des Systems Chromat/o-Dianisidin zur indirekten Bestimmung von reduzierenden Verbindungen beschreiben F. Buscarós, J. Artigas und C. Rodriguez-Roda[1]. Die Verbindung wird mit einem Überschuß K_2CrO_4 oxydiert und der Überschuß in saurem Medium mit o-Dianisidin an Hand der sehr empfindlichen Rotfärbung[2] colorimetrisch bestimmt. — *Arbeitsweise. Indirekte Bestimmung von Sb^{3+}, $S_2O_3^{2-}$, N_2H_4, NH_2OH und H_2O_2.* 2 ml einer K_2CrO_4-Lösung (200 μg/ml) werden in einem 100 ml-Meßkölbchen mit der zu untersuchenden Lösung und 3 ml 5 n Schwefelsäure versetzt (optimal. p_H 1,5). Nach 5—10 min Stehen werden 0,5 ml o-Dianisidinlösung (0,5 g in 50 ml Aceton gelöst, auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt) zugefügt. Nach 5—30 min wird die Extinktion bei 470 nm gemessen. Später nimmt die Extinktion wieder ab. As^{III} und SO_3^{2-} können nicht erfaßt werden, da sie in sehr verdünnten Lösungen Chromat nicht reduzieren. Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes ist im Bereich 0,1 bis 4 μg/ml nachgewiesen. — *Die indirekte Bestimmung einiger Mercaptoverbindungen, Thioglykolsäure, Thiomilchsäure und Thioäpfelsäure* kann auf gleiche Weise vorgenommen werden. Die Zugabe der Mercaptoverbindung in das Meßkölbchen

erfolgt in inerter Atmosphäre, um Oxydation durch den Luftsauerstoff zu verhindern. Das Beersche Gesetz ist im Bereich 0,1—5 μg/ml gültig.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 214—216, 217—218 (1960). Anal. Chem. Dep., Fac. Sci., Univ. Barcelona (Spanien). — [2] Buscaróns, F., u. J. Artigas: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 452 (1957); vgl. diese Z. **162**, 60 (1958).

R. Hönigschmid-Grossich

Über die Bildung von Komplexen aus Chlorotetracyclin-Metallchelaten und verschiedenen organischen Verbindungen berichten M. Ishidate, T. Sakaguchi, K. Taguchi und S. Kanao[1]. Chlortetracyclin (CT) bildet mit verschiedenen Metallen wie Th^{4+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+} und Co^{2+} einen kationischen Chelatkomplex, in dem das Verhältnis Metall:Chelat 1:1 beträgt. Setzt man diesen Chelaten *Isoniazid*, *Penicillin G* oder *Dihydrostreptomycin*, die ebenfalls Chelatbildner sind, zu, so erhält man Mischkomplexe, in denen das Metall-Chlorotetracyclinat als kationische Komponente vorliegt. Die Mischkomplexe werden beschrieben und nähere Angaben über die Metallchelate des Isoniazids, Penicillins G und Dihydrostreptomycins gemacht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 452—457 (1960). Fac. of Pharmac. Sci., Univ. Tokio, Bunkyo-ku (Japan). H. Zimmer

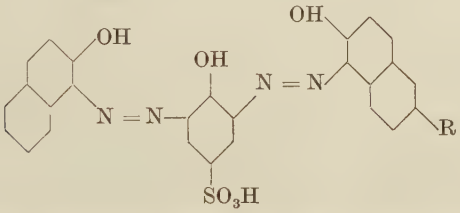
Die Bestimmung von Kationen mit Hilfe von Thioacetamid und ÄDTA untersuchen G. C. Krijn und G. den Boef[1]. Unter Bezugnahme auf die Beobachtungen von H. Flaschka[2] werden die Erniedrigung der Kationenkonzentration durch ÄDTA-Überschuß, die Änderung des Kation-ÄDTA-Gleichgewichtes durch $CaCl_2$-Zugabe und die langsame Zersetzung von Thioacetamid (TAA) in sauren und alkalischen Lösungen unter Bildung von Schwefelwasserstoff bei der quantitativen Bestimmung von Kationen im Schwefelwasserstoffsystem ausgenützt. Am Beispiel der *Bestimmung von Zink*, dessen Trennung von 2- und 3wertigen Kationen durch H_2S oder als Hydroxid schwierig ist, werden die Möglichkeiten der neuen Methode beschrieben. — *Arbeitsweise.* Zu 5 ml einer schwach sauren Lösung (0,6—6 mg Zn) in einem 15 ml-Zentrifugengläschen, gibt man 1 ml 4 n Salzsäure und 1 ml einer 2%igen TAA-Lösung (1 ml 6%ige, wenn die Me^{2+}-Konzentration groß ist), erhitzt im Wasserbad 20 min bei 90° C, zentrifugiert und saugt die überstehende Lösung mit einer G 4-Eintauchfritte in ein anderes Zentrifugenglas ab. Man wäscht den Rückstand 3mal mit Wasser und verringert das Volumen des mit den Waschlösungen vereinigten Filtrates bei 95° C auf 5 ml, wobei der TAA-Überschuß zersetzt wird. Nun neutralisiert man mit 20%iger Kalilauge, klärt mit 1 Tr. Salzsäure, fügt 1 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung (1 ml 0,25 m bei großer Konzentration), 1 ml Ammoniumchlorid-Pufferlösung p_H 11 und 1 ml 0,3 m $CaCl_2$-Lösung (0,75 m bei Anwendung der 0,25 m ÄDTA-Lösung) zu und erwärmt 30 min bei 95° C. Man zentrifugiert, trennt die überstehende Lösung wie oben ab, wäscht den Niederschlag 3mal mit schwach ammoniakalischer 2%iger NH_4Cl-Lösung aus und dampft die vereinigten Lösungen bei 95° C auf 5 ml ein. Nach Abkühlen der Lösung gibt man 0,5 ml Pufferlösung p_H 11 und 1 ml 2%ige TAA-Lösung zu, läßt 30 min stehen und erhitzt anschließend weitere 30 min auf 80° C. Man zentrifugiert und wäscht 3mal mit je 1 ml schwach ammoniakalischer NH_4Cl-Lösung. Nach Lösen in einigen Tropfen Salzsäure gießt man die Lösung in einen Titrierkolben um, verkocht den Schwefelwasserstoff und titriert mit 0,001 m (bzw. 0,01 m) ÄDTA-Lösung. Dazu wird die Zn-haltige Lösung auf 40° C erwärmt (bei 0,01 m Lösung nicht erwärmt), alsdann mit 2 n Natronlauge gegen Methylrot neutralisiert. Je 25 ml Lösung werden mit 0,2 ml (0,5 ml) Pufferlösung p_H 10 (7 g NH_4Cl + 57 ml konz. Ammoniak in 100 ml), 750 mg NH_4F (zur Maskierung von Ca, Mg und Al) und

etwas Eriochromschwarz T-NaCl-Mischung versetzt und titriert. Da die Titration durch die Puffermenge und das zugegebene NH_4F etwas beeinflußt wird, werden die Ergebnisse durch Parallelbestimmungen mit Lösungen bekannten Zn-Gehaltes daraufhin korrigiert. — Bei den beschriebenen Bestimmungsverfahren stören Sn, Pb, Cd, Fe^{II}, Cr, Ni und Co. Zinn muß abwesend sein. Blei wird vor der Zinkfällung als $PbSO_4$ gefällt. Cadmium fällt zum Teil mit Zn zusammen aus. Nach Lösen des ZnS-Niederschlages wird die Salzsäure-Konzentration auf 0,3 n gebracht und 1 ml 2%ige TAA-Lösung zugegeben. Bei 80° C wird 20—30 min erwärmt: dabei fällt alles Cd aus, jedoch kein Zn. Bei großen Mengen Cd, relativ zu Zn, wird die Fällung wiederholt. Eisen(II) wird vor der Neutralisation mit Br_2-Wasser zu Fe^{III} oxydiert. Bei Anwesenheit von Chrom wird unmittelbar nach Neutralisation und Zugabe von ÄDTA 15 min erhitzt. In Anwesenheit von Ni und Co wird vor der Titration mit KCN zur Maskierung von Co und Ni versetzt; nach Zugabe von Formaldehyd wird dann das Zn titriert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 35—41 (1960). Lab. Anal. Chem., Univ. Amsterdam (Niederlande). — [2] Flaschka, H.: diese Z. **137**, 107 (1952).

R. Hönigschmid-Grossich

Säurealizarinschwarz SN als Indicator für die ÄDTA-Titration von Calcium empfehlen R. A. Close und T. S. West[1].



R = SO_3H: SN
R = H: SE.

Ungünstigere Ergebnisse wurden mit dem Indicator Alizarinschwarz SE[2] (R = H) erzielt. In Analogie zu anderen Hydroxy-azo-Indicatoren ist SN auch ein Säure-Base-Indicator: $p_H < 5{,}4$: rot, p_H 6,5—12,4: türkis, $p_H > 12{,}8$: schwach purpurrot. Durch spektrophotometrische Untersuchungen wurde als Träger der roten Färbung ein Indicator(SN)-Ca-Komplex: SN:Ca = 2:1 festgestellt. Bei größeren Mengen Ca bildet sich ein schwächerer 1:1-Komplex. Da der 2:1-Komplex sich nur bei sehr geringen Ca-Konzentrationen bildet, ist der Übergang purpur/rot vor dem Endpunkt nur in verdünnten Lösungen bemerkbar, d. h. der Endpunkt der Titration ist in Lösungen mit kleinen Ca^{2+}-Konzentrationen ($\leq$ 0,02 m Ca^{2+}) schärfer. Wie Ca verhält sich *Sr*; bei *Ba* (0,02 m p_H 11,5 ammoniakalisch) ist der Farbumschlag um einige Tropfen ÄDTA verzerrt, ebenso bei *Mg* (bei p_H 8,5—10). *Cd* gibt einen scharfen Umschlag in Boraxpuffer (p_H 8,5), bei höheren p_H-Werten (10—11,5) wird er undeutlich. *Mn* zeigt scharfen Umschlag in NH_3-NH_4Cl-Puffer (p_H 10), weniger scharf bei p_H 8,5 und 11,5. *Ni* und *Zn* geben scharfe Umschläge in heißer Lösung bei p_H 11,5 (NH_3). *Th* gibt einen scharfen Umschlag von Karmesinrot auf Orange bei p_H 4 (Natriumacetat-Essigsäurepuffer). — *Bestimmung von Calcium.* 25 ml 0,01 m $CaCl_2$-Lösung werden in einem Titrierkolben auf 50 bis 70 ml mit Wasser verdünnt und mit 2 ml Diäthylamin (p_H 11,5—12,5) und 5 bis 6 Tr. 0,1%iger wäßriger Indicatorlösung (SN) versetzt. Nun titriert man schnell mit 0,01 m ÄDTA-Lösung bis zum Auftreten der Rotfärbung, anschließend wird tropfenweise bis zum scharfen Umschlag nach Türkis weitertitriert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 261—267 (1960). Chem. Dep., Univ. Birmingham, Edgbaston, Birmingham (England). — [2] Siehe auch Belcher, R., R. A. Close u. T. S. West: Talanta (London) **1**, 238 (1958); vgl. diese Z. **169**, 124 (1959).

R. Hönigschmid-Grossich

Hämatoxylin ist nach den Angaben von A. C. S. COSTA[1] gut als Indicator bei der *chelatometrischen Bestimmung von Wismut und Zirkonium* geeignet. — Zur *Wismutbestimmung* wird die Lösung (150 ml) auf p_H 1—2 eingestellt, mit 10 Tr. Indicatorlösung (siehe unten) versetzt und aus einer eingetauchten Bürette unter magnetischem Rühren mit 0,025 m ÄDTA-Lösung titriert. Der Farbumschlag von Rot nach Gelb ist sehr scharf. Notfalls wird der End-p_H-Wert mit einem p_H-Meter kontrolliert. Ag, Al, Alkalien, Ba, Ca, Cd, Co, Mg, Ni, Pb, Zn und (bis 30 mg) Cu stören nicht, dagegen aber Chlorid, Fluorid, Phosphat, Tartrat, Citrat und Fe^{III}. Die letzte Störung läßt sich durch stöchiometrische Reduktion mit 10%iger Ascorbinsäure (gegen Thiocyanat) völlig ausschalten. Die mitgeteilten Werte sind sehr gut. Die umgekehrte Bestimmung von ÄDTA mit Wismut (z. B. bei Rücktitrationen) ist ebenfalls möglich, und zwar sogar in einem größeren p_H-Bereich. — Für die *Zirkoniumbestimmung* liegt der beste p_H-Bereich bei 1,0—1,5. Hämatoxylin allein gibt keinen guten Farbumschlag, nach Zugabe von 2—3 Tr. 1%iger Methylenblaulösung ist er jedoch sehr scharf (von Purpur nach Gräulichgrün). Diese Titration ist weniger selektiv als beim Wismut, ebenso verläuft die Rücktitration von ÄDTA mit Zirkoniumlösung unbefriedigend. Die chelatometrische Bestimmung von Cd, Co, Cu, Ni, Pb und anderen gegen Hämatoxylin ergibt keine einwandfreien Resultate. — *Indicatorlösung.* 0,2 g Hämatoxylin werden in 1 ml Ammoniak + 20 ml Wasser gelöst und nach 10 m n mit 5 ml Essigsäure angesäuert. Die Lösung ist monatelang stabil.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 127—130 (1960). Polytechn. School Univ. Salvador Bahia (Brasilien). E. BANKMANN

Über neue Meßzellen zur dielektrischen Werkstoffprüfung berichtet F. OEHME[1]. Es werden eine temperierbare Meßzelle zur Untersuchung von Plattenware von 1—10 mm Dicke, für dünnere Proben eine Meßzelle für die Kontaktgabe metallisierter Folien und eine Meßzelle für einseitig auf metallischen Trägern aufgebrachte Filme beschrieben. Die Arbeit enthält prinzipielle Bemerkungen über die Meßtechnik bei Platten, Folien und Filmen, über auftretende Störungen, entsprechende Abhilfen und schließlich Betrachtungen über Messungen mit Schutzring-Zellen.

[1] Kunststoffe **50**, 627—631 (1960). Inst. z. Entwicklung chem.-physik. Analysenmethoden, Weilheim/Oberbayern. R. FRESENIUS

Die Anwendung einer unbeweglichen Quecksilberelektrode für mikroanalytische Bestimmungen behandeln JU. M. KARGIN und E. A. BERDNIKOV[1] am Beispiel der *Bestimmung von Cadmium.* Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß man das zu bestimmende Metall elektrolytisch an einer unbeweglichen Hg-Elektrode abscheidet und danach eine oscillopolarographische Bestimmung durchführt. Zur Herstellung der Elektrode wird ein Platindraht in $Hg(NO_3)_2$-Lösung (gesätt. Lösung 1:8 mit Wasser verdünnt) bei 1,5 V Spannung elektrolytisch mit Quecksilber belegt. Die Autoren untersuchen mit dieser Methode die Bestimmung von Cadmium in 1 n H_2SO_4 und stellen fest, daß die Höhe der Anodenzacken beim Polarographieren (5 V) reproduzierbar ist, wenn man das Quecksilber länger als 2 min auf dem Pt-Draht abscheiden läßt. Nach jeder Bestimmung wird das Quecksilber vom Platin mit Salpetersäure abgelöst und neu aufgetragen. Die Anodenwellen sind den untersuchten Konzentrationen (10^{-6}—10^{-8} g-Ion/l) linear proportional. Die Anwesenheit der 200fachen Mengen Kupfer oder anderer edlerer Metalle stört die Bestimmung nicht. Allgemein können Metalle, die Amalgame bilden, mit einer Empfindlichkeit von 0,001 μg/ml bestimmt werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1078—1079 (1960) [Russisch]. Univ. Kazansk (UdSSR). O. GAUTSCH

II. Analyse anorganischer Stoffe

Die Caesiumisotope 134 und 137 analysieren M. T. Kinsley, J. B. Cumming und H. L. Finston[1] mit Hilfe der Gamma-Spektren und der Konversions-Röntgenspektren in einem Isotopengemisch. Das Gamma-Spektrum beider Isotopen zeigt Photopeaks bei 800 und 605 KeV mit nahezu gleicher Intensität für beide Isotopen. Für das Isotop ^{137}Cs ist aber das Konversions-Röntgenspektrum (32 KeV — Bariumpeak) eine Größenordnung intensiver als für das Isotop ^{134}Cs. Den Verff. gelingt es, das leichtere Isotop aus dem Gamma-Peak 800 KeV mit einem Fehler von etwa 1% zu messen und den Gehalt an ^{137}Cs in einem Gemisch der beiden Isotopen aus dem Röntgen-Peak 32 KeV mit 7% Standardabweichung zu bestimmen. Das Verhältnis der Aktivitäten von ^{134}Cs zu ^{137}Cs kann dabei maximal 19,2:1 betragen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1081—1083 (1960). Brookhaven Nat. Lab., Upton, N.Y. (USA). F. Aulinger

Zur Kupferbestimmung verbinden G. C. Krijn, C. J. J. Rouws und G. den Boef[1] die spektrophotometrische Bestimmung als Aminoessigsäurekomplex nach M. Ziegler[2] mit der Abtrennung durch Thioacetamid. — *Arbeitsweise.* Zu 4 bis 8 ml einer neutralen oder schwach sauren Lösung (mindestens 2,5 mg Cu) in einem 15 ml-Zentrifugenglas werden 1—2 ml 4 n Salzsäure und 1 ml 6%iger Thioacetamidlösung zugegeben. Nach 20 min Erhitzen in einem Wasserbad von 90° C wird zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit mit einem G4-Eintauchfilterstäbchen vorsichtig abgesaugt. Der Rückstand wird dreimal mit 1—2 ml Wasser gewaschen, anschließend in wenigen Tropfen 60%iger Salpetersäure gelöst. Nach Überführung in ein 50 ml-Meßkölbchen werden 25 ml 10%ige Aminoessigsäurelösung (mit 4% Natriumcitrat) zugefügt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt (Meß-p_H 2,9—4,1). Die Extinktion wird bei 735 nm gemessen (Unicam SP 500 Spektrophotometer, 4 cm-Küvetten). Bei Gegenwart von Blei empfiehlt es sich, die Meßlösung vorher zu zentrifugieren. Der Fehler schwankte zwischen $-0{,}5$ und $+0{,}8$% in Gegenwart selbst der 20fachen Menge Hg, Pb, Cd, As, Sb, Sn; auch die Metalle der III. Gruppe stören nicht. Bi bedingt einen geringen positiven Fehler. Bei Cu-Mengen $< 2{,}5$ mg vergrößert man das verwendete Fällungsvolumen (100 ml-Zentrifugengläser, 10—20 ml 4 n Salzsäure). Cu-Konzentrationen bis zu $4 \cdot 10^{-4}$m können so bestimmt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 186—188 (1960). Lab. analyt. Chem., Univ. Amsterdam (Holland). — [2] Diese Z. **163**, 197 (1958).
R. Hönigschmid-Grossich

Zur gravimetrischen Bestimmung von Kupfer und Nickel verwenden A. K. Ray und P. Rây[1] 3-Oximino-methyl-salicylsäure. Diese zeigt Ähnlichkeiten mit Salicylaldoxim in Hinsicht auf Färbung und Löslichkeit ihrer Metallderivate, jedoch sind die erzielten Niederschläge beständiger und können daher aus heißen Lösungen gefällt und mit heißem Wasser ausgewaschen werden. Die bei einer quantitativen Fällung verlangten p_H-Werte liegen im allgemeinen tiefer als bei Salicylaldoxim. — *Kupferbestimmung.* Man neutralisiert die Probelösung mit Ammoniak, säuert mit Salzsäure an, erwärmt und versetzt mit einem Überschuß an 1%iger 3-Oximino-methylsalicylsäure (siehe unten) (10 ml auf je 5 mg Cu). Mit verd. Alkalilauge bringt man auf p_H 2,5—3 (Indicatorpapier), beläßt 10 min auf einem Wasserbad, filtriert den grüngelben Niederschlag ab, wäscht sorgfältig mit heißem Wasser bis zur Reagensfreiheit [prüfen mit Eisen(III)-chlorid auf violette Färbung] und trocknet bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz. Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, dagegen löslich in starken

Säuren, Alkalilaugen und Ammoniak. — *Nickelbestimmung.* Man neutralisiert die Probelösung mit Sodalösung, säuert mit Salzsäure an, verdünnt auf 150 ml, stellt auf p_H 5,6—6 ein und verfährt weiter wie für Kupfer beschrieben. Auch der Nickelniederschlag ist in Wasser unlöslich, jedoch löslich in Säuren, Alkalilaugen und Ammoniak. — Da die p_H-Bedingungen bei den Bestimmungen sehr unterschiedlich sind, können Kupfer und Nickel aus einer Lösung getrennt und quantitativ bestimmt werden. Durch eine einfache p_H-Kontrolle ist es ferner möglich, Kupfer von Quecksilber(II), Blei, Cadmium, Zink, Mangan(II), Kobalt und Aluminium zu trennen. Trennung von Antimon(III), Wismut(III) und Eisen(III) ist bei Zusatz von Weinsäure ebenfalls möglich. Die Bestimmung von Kupfer aus Lösungen, die Arsenit, Arsenat, Vanadat, Molybdat und Phosphat enthalten, wird bei p_H von 2,5—6 durchgeführt. — Bei Kupfermengen von 0,01—0,1 g in 200 ml Lösung liegt der Fehler zwischen $\pm$ 0,07 und $\pm$ 0,01 mg. Bestimmungen mit den gleichen Nickelmengen zeigen Abweichungen von —0,02 bis —0,08 mg. — *3-Oximinomethylsalicylsäure.* Diese wird nach A. Fürth[2] aus 3-Aldehydosalicylsäure hergestellt. Letztere stellt man nach Duff und Bills[3] aus Salicylsäure und Hexamethylentetramin dar. Von dem Reagens bereitet man eine 1%ige wäßrige Lösung, die einige Milliliter Äthanol enthält.

[1] J. Indian chem. Soc. **37**, 133—140 (1960). Dpt. Inorg. Chemistry, Indian Assoc. Cult. Sci., Calcutta-32 (Indien). — [2] Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2182 (1883). — [3] J. chem. Soc. (London) **1932**, 1987. Annemarie Hollstein

Die Trennung und spektrophotometrische Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Quecksilber unter Benutzung von *Diäthyldithiocarbaminat* beschreiben E. A. Hakkila und G. R. Waterbury[1]. — *Ausführung.* Ein aliquoter Teil der Probelösung mit 10—60 μg Hg wird im 50 ml-Becherglas mit 1 ml Salpetersäure (D 1,42) 10 min zur Oxydation des Hg^I zu Hg^{II} auf dem Dampfbad erhitzt. Nach der Zugabe von 5 ml ÄDTA-Pufferlösung (siehe unten) stellt man mit 20%iger Natronlauge auf p_H 9,3 bis 10,0 ein. Jetzt überführt man die Lösung in ein 50 ml-Reagensglas, gibt 1 ml 1,0%ige Kaliumcyanidlösung, 1 ml 0,2%ige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und 10,0 ml Tetrachlorkohlenstoff zu. Anschließend wird die Lösung 5 min kräftig mit einem Rührer gerührt. Man läßt die Lösung zur Trennung der Phasen 10 min stehen, danach entnimmt man mit einer Saugpipette etwa 4 ml der Tetrachlorkohlenstoffphase, ohne etwas von der wäßrigen Phase mitzunehmen, füllt eine 10 mm-Quarzküvette und photometriert gegen reinen Tetrachlorkohlenstoff bei 278 nm. Ein Blindansatz durchläuft den gleichen Arbeitsgang und wird rechnerisch abgesetzt. Die Einmeßkurve wird für den angegebenen Bereich mit Quecksilber-Testlösung (10 μg Hg/ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Von den 32 geprüften Elementen stören unter den gegebenen Bedingungen nur Bi^{III} und Tl^{III}. Bis zu 2 μg Cu stören nicht, wenn 10 mg KCN zugesetzt werden. Ruthenium stört nur, wenn über 200 μg anwesend sind. Diese Störung beseitigt man durch Verdampfen des Rutheniumchlorids: Die Probelösung wird auf 5 ml verdünnt, mit Salzsäure (D 1,19) oder 20%iger Natronlauge auf p_H 2—5 eingestellt, auf dem Wasserbad erwärmt, mit 3—4 Tr. 6%iger Natriumhypochloridlösung versetzt und 5—10 min erhitzt, um das Ruthenium abzudestillieren. Falls sich die Lösung braun färbt, ist dies ein Zeichen für die Anwesenheit von Ruthenium. Man setzt noch einige Tropfen Hypochloritlösung zu und erhitzt weiter, dampft aber nicht zur Trockne ein. Sollte sich Rutheniumoxid am Becherglasrand absetzen, so ist es vorsichtig abzuwischen. Man säuert mit 1—2 Tr. Salzsäure (D 1,19) an, kocht 2 min, gibt 2—3 Tr. 6%ige schweflige Säure zu und erhitzt weitere 5—10 min. Nach dem Abkühlen arbeitet man wie oben beschrieben bei der Hg-Bestimmung weiter. Der relative Fehler wird mit 2—5% angegeben. — *ÄDTA-Pufferlösung.* 50 g ÄDTA und

25 g Na_2CO_3 löst man in etwa 800 ml dest. Wasser, stellt mit 20%iger Natronlauge auf p_H 9—9,5 ein und verdünnt auf 1 l.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1340—1342 (1960). Univ. of California, Sci. Lab. Los Alamos N. M. (USA). H. Pohl

Die Bestimmung von Borsäure nehmen K. Kodama und H. Shiio[1] an Hand der Wirkung auf die optische Drehung von Mannit vor. Man gibt zu 10 ml Borsäurelösung (0—25 mg B) 1,0 g Mannit, rührt bis zur Lösung, gibt nach 3 Std 2,0 g NaOH zu und kühlt ab. Jetzt mißt man die optische Drehung dieser und einer Standard-Mannitlösung in 10 cm-Zellen. Die Empfindlichkeit beträgt 0,1 mg B/0,01°. Die Eichkurve ist bis zu einem Mannit-Borsäure-Verhältnis von 2,4:1 gerade und biegt dann nach unten ab. Es stören Silicat, Wolframat und Al^{3+}. Molybdat, Vanadat, Chromat und Zn^{2+} stören nur geringfügig, während Fluorid, Chlorid, Sulfat, Nitrat und Phosphat keinen Einfluß haben. Bei Fluorid und Phosphat treten zwar weiße Niederschläge auf, jedoch wird die Bestimmung im Überstand ohne Fehler ausgeführt. Die Methode ist einfach und läßt sich wahrscheinlich auf Germanium, Tellur, Molybdän, Wolfram und Uran in Verbindung mit Polyhydroxylalkoholen, Carbohydraten und Hydroxycarboxylsäuren ausdehnen.

[1] Jap. Analyst **9**, 685—688 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nagoya Municipal Ind. Res. Inst. (Japan). Margot Zimmermann

0,5 bis 20 Mikroäquivalente Europium und Ytterbium lassen sich *coulometrisch* nach einer Methode von E. N. Wise und E. J. Cokal[1] bestimmen. Dabei werden die dreifach positiv geladenen Ionen bei −1,2 V in *methanolische Tetraäthylammoniumbromidlösung* zur Oxydationsstufe +2 reduziert. Da die Reduktion des Ytterbiums durch die des Europiums induziert wird, erhält man so die Summe der μval beider Metalle. Um den Europiumgehalt der Probe zu ermitteln, oxydiert man coulometrisch in 0,1 n Salzsäure bei −0,1 V.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1417—1419 (1960). Chem. Dpt., Univ. Tucson, Arizona (USA). Klaus Brodersen

Schnelle Thoriumbestimmung durch Titration mit Fluorid unter Verwendung von Azofarbstoffen als Indicatoren. Die Titration von Fluoriden mit Thoriumsalzen unter Verwendung verschiedener Azofarbstoffe als Indicatoren ist seit längerem bekannt. S. K. Datta[1] arbeitete eine Vorschrift für das umgekehrte Verfahren aus, nämlich für die Titration von Thoriumsalzen mit Fluoriden. Er verwendete als Indicatoren *Nitroso-SNADNS-4* (sehr scharfer Umschlag von rötlich nach Gelb), *SNADNS-6* (Umschlag von rötlich Blau nach Rosa) und *CHPADNS* (Umschlag von rötlich Violett nach Rot). Die Bestimmung kann in Gegenwart von Kupfer, Cadmium, Aluminium, Beryllium, Zink, Quecksilber(II), Kobalt, Nickel, Natrium und Kalium durchgeführt werden, während Blei, Quecksilber(I), Erdalkalien, Eisen, Zinn, Mangan, Magnesium, Cer, Seltene Erden, Zirkonium, Phosphat, Borat, Oxalat, Tartrat und Citrat die Reaktion stören und vor der Titration abgetrennt werden müssen. — *Ausführung.* In einem 250 ml-Erlenmeyerkolben mischt man einen aliquoten Teil der Thoriumnitratlösung (nicht mehr als 50 mg des Salzes je Probe) mit 0,5 ml einer 0,1%igen Indicatorlösung[2], verdünnt auf 40 ml und bringt die Lösung mit 0,01 n Natronlauge oder Salzsäure auf p_H 2,5. Nach Zugabe von 5 ml frisch hergestellter Stärkelösung wird auf 50 ml verdünnt. Die Titration erfolgt rasch mit 0,026 m Natriumfluoridlösung. Blindwerte sind in gleicher Weise zu bestimmen. — Die beschriebene Methode ermöglicht es, auch Mikromengen von weniger als 3,8 μg des Thoriumsalzes zu bestimmen. Man verwendet hierbei eine Mikrobürette und titriert mit 0,0013 m Natriumfluoridlösung

unter Verwendung von 0,5 ml einer 0,05%igen Indicatorlösung. — Die Ergebnisse stimmen mit denen überein, die mit Alizarin Rot S als Indicator bei einem p_H-Wert von 2,9—3 erzielt wurden.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **33**, 882—884 (1960). Chem. Lab., Victoria College, Cochbehar (Indien). — [2] Datta, S. K.: diese Z. **149**, 270 (1956); **167**, 105 (1959).

Annemarie Hollstein

Die spektrophotometrische Bestimmung von Mikromengen Uran untersuchen K. Motojima, H. Yoshida und K. Izawa[1]. Das Uran wird als Uran(VI)-oxinat aus schwach alkalischer Lösung mit Chloroform extrahiert und bei 380 nm gemessen. Das Beersche Gesetz wird im Bereich 2—40 μg/ml Chloroform befolgt. — *Arbeitsweise.* Zu 70 ml einer schwach sauren Uranlösung (40—800 μg) in einem Scheidetrichter werden 3 ml 1%ige Oxinlösung (1 g in 3 ml 12 n Schwefelsäure gelöst, auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt) und 5 ml 2 n NH_4Cl-Lösung zugegeben. Nach Einstellen von p_H 8,5—9 mit carbonatfreiem konz. Ammoniak wird auf 100 ml aufgefüllt. Man schüttelt die Lösung mit 20 ml Chloroform (mehrmals mit 6 n Schwefelsäure, 2 n Ammoniak und Wasser gewaschen, anschließend über $CaCl_2$ destilliert) und teilt die organische Phase in 2 Hälften. Die eine Hälfte wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit 1 g Na_2SO_4 getrocknet, die andere mit 20 ml einer 0,2 m Ammoniumcarbonatlösung (mit NH_4Cl auf p_H 8,5 gebracht und mehrmals mit 1%iger Oxin-Chloroform-Lösung geschüttelt, anschließend filtriert und in der Kälte aufbewahrt) 1 min lang geschüttelt. Bei 380 nm wird die Absorptionsdifferenz zwischen beiden extrahierten Phasen gemessen. Zur Auswertung wird eine Standardkurve mit Lösungen bekannten Urangehaltes (200—800 μg) ausgestellt. — Von den Anionen stören CO_3^{2-}, PO_4^{3-} und F^-, nicht hingegen NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} und Acetat. Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mo und Ni stören in Mengen bis zu 200 μg nicht, ebenso Co, Pb und V in Gegenwart von ÄDTA. Al und Mn geben etwas zu niedrige Werte; der Einfluß einer ÄDTA-Zugabe wurde nicht überprüft. Ti gibt in jedem Falle zu hohe Werte. Th und die Seltenen Erden (auch bei großem Überschuß: 5—10 mg/200 μg Uran) stören nicht nach Zugabe von ÄDTA. Bei Gegenwart dieser Elemente werden zur schwach sauren Uran-Lösung 3 ml 2%ige Oxinlösung und 5 ml 5%ige ÄDTA-Lösung zugegeben.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1083—1085 (1960). Japan Atomic Energy Res. Inst., Tokai-Mura, Naka-Gun, Ibaraki-Ken (Japan). R. Hönigschmid-Grossich

Uran und Plutonium können durch Lösungsmittelextraktion nach Untersuchungen von F. L. Moore[1] selektiv abgetrennt werden. Grundlage des Verfahrens ist die Extraktion der beiden Elemente aus essigsaurer Lösung mit Triisooctylamin in Xylol. In schwach essigsaurer Lösung bilden sich Triacetatkomplexe des Uranyl- bzw. des Plutonylions, die sich mit langkettigen tertiären Aminen zu den in inerten organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Aminoverbindungen umsetzen: $R_3N + HUO_2(CH_3COO)_3 \rightleftharpoons R_3NHUO_2(CH_2COO)_3$. Nach eingehender Untersuchung verschiedener Lösungsparameter werden folgende *Arbeitsbedingungen* vorgeschlagen: Die wäßrige Phase ist 1 m Essigsäure, die organische Phase 20% Triisooctylamin in Xylol, das zur Verhinderung der störenden Schaumbildung 3% Butylcellosolve enthält. Das Phasenverhältnis ist 1; die Schütteldauer beträgt 2 min. Der Verteilungskoeffizient ist unter diesen Bedingungen etwa 100. Geringe Mengen Salpetersäure beeinflussen die Selektivität nicht. Ruthenium, Zirkonium und Niob gehen zu 10—50% mit in die organische Phase; sie können durch dreimalige Rückextraktion mit 5 n Salzsäure von Uran und Plutonium abgetrennt werden. Uran und Plutonium werden durch zweimalige Extraktion mit dem doppelten Volumen 0,1 n Salzsäure zurückgeschüttelt. Vorteilhaft läßt sich diese

Extraktion auch nach vorhergehender Mitfällung der genannten Elemente mit Eisen(III)-hydroxid oder frisch gefälltem Niobpentoxid als Trägersubstanz anwenden. Man versetzt die Fällungen zweimal mit 10 ml 1 m Essigsäure, rührt kräftig durch und extrahiert die vereinigten Filtrate wie oben angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1075—1079 (1960). Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). H. Specker

Eine genaue Methode zur Bestimmung von Neptunium, beschrieben von R. W. Stromatt und F. A. Scott[1], beruht auf einer *coulometrischen Titration mit Potentialkontrolle.* Mittels einer Platinelektrode als Arbeitselektrode läßt sich das Paar Np^{5+}-Np^{6+} in 1,0 n Schwefelsäure coulometrisch titrieren. Die Nachweisgrenze liegt bei 2 μg. Die relative Standard-Abweichung beträgt bei 7 μg 6%, bei 20 μg 1% und über 1 μg 0,5%. Unter gewöhnlichen Bedingungen stören große Überschüsse an Pu, Fe und U nicht, bzw. es lassen sich Störungen berechnen. Nähere Angaben findet man in den Atomic Energy Commission Reports HW-58212 und HW-59447.

[1] Talanta (London) **6**, 197 (1960). General Electric Comp., Hanford Atomic Products Operation, Richland, Washington (USA). R. Fresenius

Eine spektralphotometrische Galliumbestimmung mit *Triphenyltetrazoliumchlorid* beschreibt T. Pukas[1]. Man extrahiert aus 6 n salzsaurer Lösung mit Benzol und photometriert bei 278 nm. Das Beersche Gesetz ist gültig für 0,1—1 μg/ml. Es stören nicht: Al^{3+}, Zn^{2+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+} und Sn^{4+}.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 513 (1960) [Polnisch]. Politechn. Slaska, Gliwice (Polen). Klaus Brodersen

Cyanid und Thiocyanat in Metallkomplexen lassen sich nach den Untersuchungen von B. Jaselskis und J. G. Lanese[1] im Mikromaßstab relativ einfach und genau nach der Überführung in Ammoniak durch die klassische Kjeldahl-Methode oder besser durch die Kombination von Carius-Bombenrohr und Kjeldahl-Destillation bestimmen. — *Ausführung. a)* 10—25 mg Probenmaterial werden in einem Mikro-Kjeldahl-Kolben mit 50 mg Katalysatorgemisch aus Quecksilber(II)-sulfat und Quecksilber(II)-oxid und 2,0 ml konz. Schwefelsäure (gesättigt mit HgO) versetzt. Nach dem langsamen Mischen wird 10 min mit kleiner Flamme erwärmt und anschließend 80 min lang kräftig erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man 3—4 ml Wasser zu und überführt die Lösung in einen Mikro-Kjeldahl-Destillationskolben, gibt 150 mg ÄDTA (Dinatriumsalz) zu, um unter Umständen mit den Übergangsmetallen gebildete Ammoniakkomplexe zu zerstören, macht mit 6 ml 50%iger Natronlauge, die 5% Thiosulfat enthält, alkalisch und destilliert 7 min lang in eine Vorlage von 4%iger Borsäure. Titriert wird mit etwa 0,015 n Salzsäure gegen Mischindicator (Methylrot + Methylenblau). — *b)* Bei dem Bombenrohraufschluß wird die Mikroprobe wie zuvor mit Katalysatorgemisch und Schwefelsäure versetzt und dann 2 Std auf 315° C erhitzt. Nach dem Abkühlen und vorsichtigem Öffnen wird entstandenes Schwefeldioxid durch 4 min Erhitzen entfernt, Wasser zugegeben und destilliert (siehe oben). — Die Ergebnisse an einer Anzahl von Übergangsmetallkomplexen sind in einer Tabelle zusammengefaßt. Sie sind gut und reproduzierbar, die mittlere Abweichung beträgt weniger als 1%. Mehr als 99% des vorhandenen Stickstoffs werden wiedergefunden. Anwesendes Wasser bedingt (unterhalb 15 m Schwefelsäure) zu tiefe Werte; offenbar entweicht Cyanwasserstoffsäure. Bei Phenanthrolin-Cyanidkomplexen erhält man nur nach der

zweiten Methode richtige Werte. Bei gemischten Pyridin-Thiocyanat- bzw. -cyanidkomplexen sind die Resultate in jedem Fall zu hoch.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 6—10 (1960). Univ. Michigan, Ann Arbor, Mich. (USA). E. Bankmann

Zur photometrischen Bestimmung von Kieselsäure ist nach H. V. Wilson und J. M. Skinner[1] die Extraktion der 12-Molybdatokieselsäure mittels Tri-isodecylamin zu empfehlen. Sowohl der p_H-Wert als auch die Salzkonzentration der Lösung müssen konstant gehalten werden. Verff. haben die Methode hauptsächlich zur Untersuchung von $CaSO_4$ (Anhydrit) herangezogen, wobei eine befriedigende Genauigkeit erzielt wurde. Als weniger genau doch zeitsparend erwies sich die Methode bei der Analyse von höhersilicathaltigem Material wie z. B. *Tonziegeln.* — *Arbeitsweise.* Bei Anwesenheit organischer Substanz wird eine genügende Menge der vorbereiteten Probe bei 900—1000° C im Muffelofen geglüht und danach abkühlen gelassen. 10 g NaOH p. a. werden in einem Nickeltiegel von 5 cm ⌀ geschmolzen, bis eine ruhige Schmelze erreicht ist und abkühlen gelassen. Eine Probe der zu untersuchenden Substanz, mit etwa 35 mg Kieselsäure wird zu der erstarrten Schmelze gegeben (die Einwaage soll jedoch nie kleiner als 200 mg sein; dafür muß der aliquote Teil entsprechend verringert werden). Man feuchtet mit etwa 1 ml Methanol oder Äthanol an, läßt vorsichtig verdampfen und erhitzt vorsichtig bis zur Dunkelrotglut (~ 2 min lang). Nach Entfernen der Flamme wird der Tiegel derart umgeschwenkt, daß ein gleichmäßiger Überzug an der Wandung erzielt wird. Man laugt dann mit heißem Wasser aus, säuert mit 40 ml Salpetersäure (D 1,21) an und erhitzt vorsichtig, jedoch nicht zum Sieden, bis sich die Lösung klärt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf 500 ml verdünnt. 50 ml dieser Lösung versetzt man in einem 250 ml-Scheidetrichter mit einer Markierung für 100 ml mit 3 ml 5%iger Natriumlauge, neutralisiert mit n Salpetersäure gegen Phenolphthalein und fügt 20,0 ml 10%ige Natriummolybdatlösung (siehe unten) zu. Nach Auffüllen mit Wasser auf 100 ml werden schnell aus einem Becherglas 35 ml n Salpetersäure zugesetzt. Man schüttelt 30 sec, setzt genau 25,0 ml 1%ige Triisodecylaminlösung in Toluol zu und schüttelt 1 min gut durch. Nach der Schichtentrennung wird die organische Phase durch ein trockenes Filterpapier (Whatman Nr. 541) in eine kleine Glasstöpselflasche filtriert. Man mißt die optische Dichte bei 460 nm in 1 cm-Küvetten gegen einen Blindextrakt, den man durch gleiche Behandlung von 50 ml Natriumnitratlösung (siehe unten) erhält. Mit Kieselsäure-Standardlösung wird eine Eichkurve aufgestellt. — *Natriummolybdatlösung.* 16 g NaOH p. a. werden in etwa 200 ml Wasser in einem Polythenbecher gelöst und mit 29 g Molybdäntrioxyd p. a. versetzt. Nach vollständiger Lösung kühlt man auf Raumtemperatur, filtriert in einen 500 ml-Meßkolben, neutralisiert mit n Salpetersäure oder n Natronlauge gegen Phenolphthalein. Dann wird mit 1 Tr. Natronlauge gerade alkalisch gemacht und aufgefüllt. Die Lösung wird in einer Polythenflasche aufbewahrt. — *Natriumnitratlösung.* 20 g NaOH p. a. werden im Polythenbecher in 200 ml Wasser gelöst und nach Zugabe von 80 ml 50%iger Salpetersäure auf 1 Liter verdünnt. Es empfiehlt sich die Aufbewahrung in Polythen-(Kautex-)flaschen.

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 574—581 (1960). Imperial Chem. Ind. Ltd. Billingham Div. (England). R. Fresenius

Zirkonium. Zwei neue Fällungsreagentien für Zirkonium haben V. V. Subbanna und A. K. Bhattacharya[1] in der *o-Kresotinsäure* (= Methylsalicylsäure) und der *4-Aminosalicylsäure* gefunden. Das Metall wird in der Hitze (80° C) mit 1%iger Reagenslösung gefällt, der Niederschlag 10 min lang digeriert, filtriert (Whatman Nr. 42), mit heißem Wasser gewaschen und schließlich zum Oxid ver-

glüht. Die optimalen p_H-Bereiche sind 1,4—5,4 bzw. 1,4—3,3. Die Fällung mit o-Kresotinsäure ist empfindlicher und auch besser filtrierbar. Die mitgeteilten Ergebnisse an reinen Zirkonylchloridlösungen sind sehr gut. Bi, Cr^{III}, Ce^{IV}, Mn^{II}, Mo^{VI} und V^{IV} stören nicht. Thorium wird quantitativ mitgefällt. In Gegenwart von Fe^{III}, Cu^{II} und/oder Uranylionen ist eine Umfällung erforderlich.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 145—146 (1960). Saugar Univ., Sagar (Indien). E. Bankmann

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Azidionen beschreibt P. J. Staples[1]. — *Arbeitsweise.* Man fügt 5 ml der 10^{-3} bis 10^{-4} m Azid-Probelösung bei 0° C zu 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ m Natriumnitritlösung, versetzt mit 2 ml 10^{-2} n Perchlorsäure, gibt nach 3—4 min 5 ml Lösung „A" (0,5 g Sulfanilsäure, 10 g Natriumbromid und 4,3 ml 60%ige Perchlorsäure in 500 ml Wasser) und nach weiteren 5 min 10 ml Lösung „B" (0,1 g α-Naphthylamin und 20 g Borax im Liter) zu, füllt auf 100 ml auf und photometriert bei 475 nm.

[1] Chem. and Ind. **1960**, 1210—1211. Sir William Ramsay a. Ralph Forster Labs., Univ. Coll., London (England). Klaus Brodersen

Zur Identifizierung der bei der Pyrolyse von Natriumhypophosphit, NaH_2PO_2 in Abwesenheit von Sauerstoff entstehenden Produkte haben K. Wieczfiński und R. Rudnicki[1] mit Erfolg die *Papierchromatographie* angewendet. Die Autoren behandeln das Chromatographierpapier — 9 × 28,5 cm-Streifen von Whatman-Papier Nr. 1 oder 4 oder Schl. & Sch.-Papier Nr. 589 oder 2040 — 10 min mit Salzsäure (1:1), waschen und trocknen es. Als Lösungsmittel werden gebraucht: 1. Isopropanol-Wasser-20%ige Trichloressigsäure-25%iges Ammoniak (70:10:20:0,3). 2. Isobutanol-96%iges Äthanol-Wasser-25%iges Ammoniak (150:180:225:3). 3. Isopropanol-Isobutanol-Wasser-25%iges Ammoniak (40:20:39:1). Das saure Lösungsmittel dient zur Abtrennung der Polyphosphate, mit den alkalischen Mitteln wird die Anwesenheit von Pyrophosphiten und Pyrophosphaten mit Ringstruktur festgestellt. Zur Entwicklung wird mit der Lösung nach Hanes und Isherwood besprüht: 1 g Ammoniummolybdat, 85 ml Wasser, 10 ml 1 n Salzsäure, 5 ml 60%ige Perchlorsäure. Nach Trocknung und UV-Bestrahlung sind die einzelnen Komponenten in Form blauer Flecke sichtbar. Unter Zuhilfenahme von reinen Vergleichssubstanzen, die mitlaufen, konnten nebeneinander nachgewiesen werden: NaH_2PO_2, $Na_4P_2O_7$, Na_2HPO_4, (NaH_2PO_4), NaH_2PO_3, $Na_2H_2P_2O_5$, $Na_5P_3O_{10}$, $(NaPO_3)_3$.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 445—455 (1960) [Polnisch] (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Anorg. Chem., Polytechnikum, Warschau. H.-J. Drewitz

Die Trennung von Spuren radioaktiven Arsens von Germanium haben K. Saito, S. Ikeda und M. Saito[1] studiert. Beschießt man reinstes Germanium oder Germaniumoxyd in einem INS-Cyclotron mit Protonen von 10—14 MeV 2—5 Std lang, so enthält das Ge bzw. GeO_2 Spuren kurzlebiger Arsen-Nuklide ^{70}As, ^{71}As, ^{72}As, ^{73}As, ^{74}As und ^{76}As, sowie ^{69}Ge und ^{71}Ge und eventuell auch ^{67}Ga, ^{68}Ga, ^{70}Ga und ^{72}Ga. Etwa 70% des Gesamtarsens ist ^{74}As. Als Trennungsmethoden werden die Destillation der Halogenide und die komplexe Bindung des Arsens an Diäthyldithiocarbaminat in Tetrachlorkohlenstoff verwendet[2]. — *Arbeitsmethodik. a) Trennung durch Destillation.* Das *Germanium* (10 g in 4 Stücken) wird in 30 ml Königswasser gelöst, anschließend in einer Destillationsapparatur mit Claisenaufsatz in einem Cl_2-Strom nach Zugabe von 50 ml 6 n Salzsäure als $GeCl_4$ abdestilliert, bis der Rückstand weniger als 1 ml beträgt. Die Destillation wird nach Zugabe von Salzsäure dreimal wiederholt. *Germaniumoxyd* wird in analoger Weise

aufgeschlossen und analysiert. Verkohltes Harz (das GeO_2 wurde vor der Bestrahlung mit Glyphtalharz vermischt) stört die anschließende Destillation des Arsens als $AsCl_3$ nicht. Nach Verblasen der Chloratmosphäre mit Stickstoff, wird das $AsCl_3$ nach Zugabe von 10 ml 10 n Salzsäure und 5 ml 9 n Bromwasserstoffsäure abdestilliert und in 10 ml eisgekühltem Wasser aufgefangen. Der größte Anteil des Arsens befindet sich in den ersten Millilitern des Destillates. Etwa 94% des eingesetzten Arsens werden wiedergefunden. — *b) Trennung durch Lösungsmittelextraktion.* Das Destillat wird mit 2 ml 1 n Schwefelsäure und 5 ml 15 n Salpetersäure zur Trockene eingedampft und nach Zugabe von 1 ml 12 n Salzsäure und 15 ml Wasser auf 50° C erwärmt. Jetzt werden 3 ml 10%ige KJ-Lösung und 1 g Na_2SO_3 zugefügt. Mit 5 ml 10%iger Natriumacetatlösung und Ammoniak wird p_H 5 eingestellt und nach Zugabe von verschiedenen Mengen 0,1%iger Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbaminat in Wasser mit Tetrachlorkohlenstoff (gleiche Mengen wie die wäßrige Lösung) 1 min geschüttelt. Mit 8 n Salpetersäure, 6 n Salzsäure oder Ammoniaklösung wird das Arsen aus der organischen Phase zurückgewonnen. Bei Verwendung von 3 ml 0,1%iger Reagenslösung (Gesamtvolumen der wäßrigen Lösung 6 ml) wird bei sechsmaligem Schütteln die Zählrate (Impuls/min) von $\sim 10^{4,7}$ auf $\sim 10^{2,9}$ heruntergedrückt; bei je dreimaligem Schütteln mit 0,5 ml 0,1%iger (6 ml Gesamtvolumen) bzw. 0,5 ml und 1 ml 0,5%iger Reagenslösung wird die Zählrate von $\sim 10^{3,9}$ auf $\sim 10^2$ erniedrigt. Die Energie der γ-Strahlen von ^{74}As wird durch Aufnahme eines Sekundärelektronenspektrums (conversion electron spectrum) mit einem β-Strahlenspektrometer gemessen.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **33**, 884—887 (1960). Inst. Nuclear Study, Univ. Tokyo, Tanashi, Tokyo (K. S.) (Japan). — [2] Stanford, N., P. F. Wyatt u. F. G. Kershaw: Analyst **70**, 232 (1945). R. Hönigschmid-Grossich

Die amperometrische Titration von Sb^{3+} und SCN^- mit Hypobromitlösung mit der von Kolthoff[1] angegebenen Apparatur beschreiben G. S. Deshmukh und M. C. Eshwar[2]. Es werden 0,06 m Natriumhypobromit-, 0,1 n Natriumarsenit- oder Thiocyanat- und 0,6 m Natriumhydrogencarbonatlösung verwendet. Als Indicatorelektrode dient eine rotierende Platin-Mikroelektrode, als Bezugselektrode wird die gesättigte Kalomelelektrode verwendet. Die Lösungen werden in einem 150 ml-Pyrex-Becherglas mit etwa 10 ml 0,6 m Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, um einen p_H-Wert von 8,2 zu erreichen. Dann wird auf 50 ml verdünnt und mit Natriumhypobromitlösung bei + 0,3 V titriert. Die Maßlösung wird genauso gegen Natriumarsenit eingestellt.

[1] Kolthoff, I. M., W. Stricks u. L. Morren: Analyst **78**, 405 (1953); vgl. diese Z. **148**, 226 (1955/56). — [2] Curr. Sci. **29**, 388—389 (1960). Chem. Labs., Banaras Hindu Univ., Banaras-5 (Indien). L. J. Ottendorfer

Die Bestimmung von geringen Mengen Sulfat als Methylenblau untersucht L. Gustafsson[1]. Das Sulfat wird mit Jodwasserstoffsäure und hypophosphoriger Säure in essigsaurer Lösung reduziert, das Sulfid in Zinkacetatlösung aufgefangen und nach Umsatz mit p-Aminodimethylanilin in Gegenwart von Fe^{3+}-Ionen zu Methylenblau spektrophotometrisch bestimmt. — Im 1. Teil der Arbeit untersucht Verf. die Farbreaktion und ihre Abhängigkeit von den verschiedenen Reaktionsbedingungen. Das Beersche Gesetz ist über 25 μg S/100 ml nicht mehr streng erfüllt. Höher konzentrierte Lösungen werden deshalb verdünnt. Die Ausbeute der Farbreaktion wird zu 66,7 $\pm$ 0,5% angegeben. — Im 2. Teil wird die Reduktionsreaktion überprüft. Die Ausbeute der Reduktion wird zu 100% bestimmt. — *Arbeitsvorschrift.* Die verwendete Apparatur ist von C. M. Johnson und H. Nishita[2] übernommen und nur geringfügig modifiziert. Alle Schliffe werden mit schwefelfreiem Siliconfett geschmiert. — Die Probe mit nicht mehr als 100 μg S

wird in den Reduktionskolben mit aufgesetztem Wasserkühler gegeben. Lösungen werden im Kolben bei 130° C im Trockenschrank zur Trockne gebracht. Dann gibt man 10—15 ml entionisiertes Wasser in den wassergekühlten Gaswäscher (unten mit Ablaßhahn versehen) und 10 ml Zinkacetatlösung (siehe unten) sowie 68 ml entionisiertes Wasser in den 100 ml-Meßkolben, der als Absorptionsgefäß dient. Man schickt einen Stickstoffstrom von 150—200 ml/min durch die Apparatur, pipettiert 3 ml Reduktionslösung (siehe unten) ein, erhitzt in etwa 1 min zum Sieden und läßt 10 min kochen. Man löst den Meßkolben mit dem eintauchenden Einleitungsrohr von der Apparatur ab und stellt ihn wenigstens 10 min in einen Thermostaten von 20° C. Alle Reagentien werden ebenfalls temperiert. Dann werden 10 ml Aminoreagens (siehe unten) durch das Einleitungsrohr gegeben, so daß dieses gleichzeitig ausgespült wird. Man spült es noch mit 2 ml entionisiertem Wasser nach und nimmt es heraus. Unter leichtem Umschütteln werden 2 ml 0,25 m $NH_4Fe(SO_4)_2$-Lösung, die 0,5 m an Schwefelsäure ist, zugegeben. Dann setzt man den Stopfen auf und schüttelt $^1/_2$ min kräftig. Die Lösung wird zur Marke verdünnt und bei 20° C im gedämpften Licht stehen gelassen. Nach 15 min oder länger, jedoch am gleichen Tage, wird die Absorption der Lösung bei 667 nm gemessen. Bei 0—20 μg S verwendet man 5 cm-Zellen. 100 μg S sind mit einem Fehler von 0,14 μg bestimmbar. Bei 2 μg S beträgt die Standardabweichung 0,05 μg. — Die *Zinkacetatlösung* ist 0,25 m an Zinkacetat und 0,10 m an Natriumacetat. Sie wird durch tropfenweise Fällung von Zinksulfid mit frischer 0,05 m Natriumsulfidlösung (2 ml auf 1 Liter) von Schwermetallspuren befreit. Nach Stehen über Nacht wird filtriert und der erste Anteil verworfen. — *Reduktionslösung.* Man löst 2,5 g $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ in 25 ml Eisessig und versetzt mit 100 ml Jodwasserstoffsäure (D 1,7). Man erhitzt in einem 150—250 ml-Rundkolben 1 Std im Stickstoffstrom (50 ml/min) am Rückfluß, läßt unter Stickstoff abkühlen und bewahrt die Lösung im gedämpften Licht auf. — *Amino-Reagens.* Man löst 0,93 g p-Aminodimethylanilin in 750 ml entionisiertem Wasser, gibt 3,5 Mol Schwefelsäure zu, läßt abkühlen und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter. Das Reagens ist wenigstens 6 Monate beständig.

[1] Talanta (London) **4**, 227—235 u. 236—243 (1960). Dep. Anal. Chem., Univ. Uppsala (Schweden). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 736 (1952); vgl. diese Z. **139**, 152 (1953). Bezüglich der Apparatur vgl. diese Z. **81**, 152 (1930).

Margot Zimmermann

Zur photometrischen Bestimmung von 0,05 bis 0,5 μg/ml Chrom(VI) in 10 ml Gesamtvolumen verwendet G. Halliwell[1] das von J. L. Lambert[2] beschriebene Cadmiumjodid-Stärke-Reagens. Durch die oxydierende Wirkung des Dichromations wird Jod in Freiheit gesetzt; die mit der Stärke entstehende Blaufärbung wird photometrisch bestimmt. — *Ausführung.* Bis zu 0,5 ml einer 0,003%igen Dichromatlösung und 2,2 ml 1,63 n Schwefelsäure werden mit Wasser auf 9 ml aufgefüllt, mit 1 ml Cadmiumjodid-Stärke-Reagens[2] gemischt und 20 min bei Raumtemperatur unter Ausschluß des direkten Sonnenlichtes stehen gelassen. Dann wird bei 615 nm (Orangefilter) gemessen. Die Eichkurve verläuft im angegebenen Bereich geradlinig. Von 0,0034%iger $K_2Cr_2O_7$-Lösung aus einem Fermentationsmedium aus Cellulose, verschiedenen anorganischen Salzen und Myrothecium verrucaria wurden bei den Analysen 96—103% wiedergefunden. Oxydierende oder reduzierende Substanzen stören und müssen vorher entfernt werden. Zur Entfernung reduzierender Substanzen wird empfohlen, die Probe zu veraschen und dann das Chrom in alkalischer Lösung mit Peroxyd oder Brom oder in saurer Lösung mit Bismutat oder Permanganat zu oxydieren und anschließend das überschüssige Oxydationsmittel in üblicher Weise zu entfernen. — Die Methode ist auch für Überschußbestimmungen von Chromat anwendbar, wie sie z.B. bei

der *Bestimmung organischer Substanzen in Industrieabwässern* durch „nasse Verbrennung" mit verd. $K_2Cr_2O_7$—H_2SO_4-Lösung ausgeführt werden. In diesem Fall wird 1 ml einer 0,034%igen Lösung (Gew./Vol.) von $K_2Cr_2O_7$ in 97%iger Schwefelsäure für die Oxydation von 0—40 μg Kohlenwasserstoffen oder Proteinen in 0,45 ml Probelösung verwendet[2] und der Überschuß an Dichromat nach Verdünnung auf die oben angeführten Konzentrationen bestimmt. Auch bei der jodometrischen Bestimmung von *Chrom in Stahl*, nach M. E. Vdovenko und N. E. Spivakovskaya[3] wird das dort angegebene KJ-Reagens zweckmäßig durch das stabilere CdJ_2-Reagens ersetzt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1041—1042 (1960). Rowett Res. Inst., Bucksburn, Aberdeen (Schottland). — [2] Analyt. Chemistry **23**, 1247 (1951). — [3] Zavodskaja Laborat. **25**, 416 (1959); vgl. diese Z. **176**, 63 (1960).

L. J. Ottendorfer

Die quantitative Analyse von Mischungen aggressiver Halogene und Halogenverbindungen kann nach J. F. Ellis, C. W. Forrest und P. L. Allen[1] auf dem Wege der Gas-flüssig-Chromatographie durchgeführt werden. Es werden zwei Kolonnen verwendet (1,35 bzw. 3,45 m lang) mit einer Packung von 50% (Gew./Gew.) „Kel F Polymer Oil" [(C_2ClF_3) Kellogg Corp., Jersey City, USA] auf Polytetrafluoräthylen oder Polytrifluormonochloräthylen (30—60 mesh). Als Detektor wird eine den speziellen Erfordernissen angepaßte Gasdichtewaage verwendet, die von dem von A. J. P. Martin und A. T. James[2] beschriebenen Modell etwas abweicht. Unter Umständen kann auch ein korrosionsbeständiges Katharometer verwendet werden. Kolonne und Detektor werden durch Heizung mit 1-Chlor-2,2-dichlortrifluoräthan-Dampf (KP 48° C) temperiert. Als Trägergas wird meist Argon verwendet, in Abwesenheit von Fluorwasserstoff auch Stickstoff. Zur Trocknung passiert das Argongas eine Kolonne (150×1,3 cm) mit Linde-4A-Molekularsieb (im Vakuum 1 Std bei 300° C aktiviert). Zur Strömungsmessung wird ein Rotameter verwendet. Das Zubringersystem besteht aus Kupfer. Die Registrierung erfolgt über ein doppeltes Thermoelement im Anemometer und einem Honeywell-Brown-Schreiber mit zwei Skalen (0—100 μV; 0—1 mV). Der Druckabfall beträgt 50 bzw. 140 mm Hg. Die Wirksamkeit der beiden Kolonnen beträgt nach A. I. M. Kesslemans[3] 100 bzw. 220 theoretische Böden. Folgende Substanzen wurden bestimmt: ClF, HF, Cl_2, ClF_3, UF_6, Br_2, BrF_5. Auch fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie Perfluormethylcyclohexan und Chlorundecafluorcyclohexan, können bestimmt werden. Für ClF_3 beträgt die untere Erfassungsgrenze 10 μl (Normalbed.) mit $\pm$ 25% Genauigkeit, für HF 30 μl. Für normale Analysen werden 150 μl Probe verwendet.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 27—33 (1960). U. K. Atomic Energy Authority (Devel. and Engng. Group), Res. and Develop. Branch, Capenhurst, Chester (England). — [2] Brit. Med. Bull. **10**, 170 (1954). — Biochemic. J. **63**, 138 (1956); vgl. diese Z. **154**, 438 (1957). — [3] Gas Chromatography, Reinhold, New York 1957.

L. J. Ottendorfer

Zur kontinuierlichen coulometrischen Bestimmung von Halogenionen mit Silberionen hat A. Takahashi[1] die in Abb. 1 wiedergegebene Anordnung verwendet: Aus *1* fließt Grundlösung (0,4 m Natriumnitrat —0,05 m Perchlorsäure) in den Titrierraum *5*, wobei an der Silberanode *3* Silberionen entwickelt werden (Kathode: Platinelektrode *4*, durch Agarbrücke *9* und Diaphragma *8* getrennt). Aus *2* fließt gleichzeitig die zu titrierende Lösung zu. Der Äquivalenzpunkt wird potentiometrisch an der Silberindicatorelektrode *6* abgelesen, die gegen eine Kalomelelektrode *7* geschaltet ist. Die laufende Durchmischung in *5* wird durch den Rührer

10 vermittelt. Bei der *Bestimmung von Chlorid* wird auf eine Potentialdifferenz von 224 mV titriert, die Differenz kann zugleich als Sollwert zu Regelzwecken verwendet werden. Zur *Jodidbestimmung* im Gemisch mit Chlorid und Bromid wird als Sollwert −80 mV gewählt.

In derselben Anordnung läßt sich nach A. TAKAHASHI[2] auch die *Titration von Kupfer mit Hexacyanoferrat(II)* ausführen, wenn letzteres elektrolytisch aus Hexacyanoferrat(III) an Platin erzeugt wird. Die Endpunktsanzeige wird an einer Platin-Indicatorelektrode abgelesen, die gegen eine Kalomelelektrode geschaltet ist. Auf Grund der Analysenergebnisse wird angenommen, daß bei dieser Titration die Verbindung $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ als schwer lösliches Produkt entsteht.

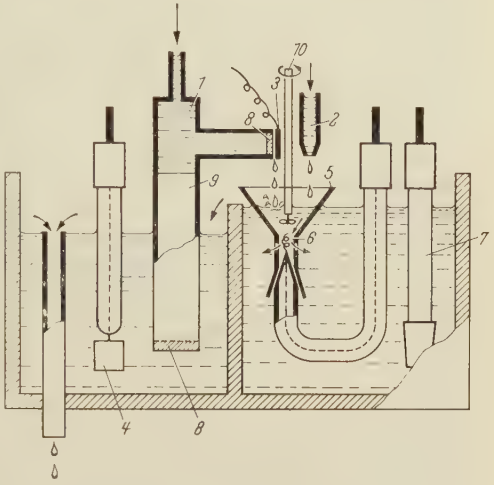


Abb. 1. Titrieranordnung nach TAKAHASHI

[1] Jap. Analyst **9**, 561—565 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Denkishiki Kagaku Keiki Kenkyujo (Japan). — [2] Jap. Analyst **9**, 565—568 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Denkishiki Kagaku Keiki Kenkyujo (Japan). K. CRUSE

Die Bestimmung kleiner Chloridionenmengen nach Volhard in Lösungen hoher Ionenstärke untersuchen E. A. BURNS und R. F. MURACA[1]. Verff. zeigen auf Grund einer theoretischen Ableitung, daß gute Resultate erzielt werden können, wenn das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der verwendeten KCNS- und $AgNO_3$-Lösungen als konstant angesehen wird, deren Volumina gleich gehalten werden und ferner die Bestimmung des Chlorids von derselben Arbeitskraft (bei visueller Endpunktsermittlung) durchgeführt und stets die gleiche Anzahl Milliliter KCNS-Lösung verwendet wird. Die erwähnte Ableitung läßt sich auch auf andere Titrationen übertragen, bei denen Rücktitrationen und visuelle Endpunktsbestimmung erfolgen. — *Arbeitsweise.* Eine Probe mit 2—20 mg Chlorid wird in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben genau eingewogen und in 150 ml dest. Wasser gelöst, nötigenfalls unter Erhitzen. Dann werden 8 ml Salpetersäure (1:1) zur kalten Lösung zugesetzt und gut vermischt. Aus einer 10 ml-Bürette wird ein gemessener Überschuß von 5 ml eingestellter 0,05 n Silbernitratlösung zugesetzt und gut vermischt. Nach Zugabe von 1 ml Nitrobenzol wird der Kolben kräftig umgeschwenkt, damit der Niederschlag gut ausflockt. Nach Absetzen des Niederschlages wird vorsichtig ein wenig mehr 0,05 n $AgNO_3$-Lösung zugefügt, um festzustellen, daß zuvor ein Überschuß an $AgNO_3$ zugegeben wurde. Dazu wird nochmals umgeschwenkt. Die überstehende Lösung darf sich nicht erneut milchig trüben. Der jetzt zuzusetzende 5 ml-Überschuß an $AgNO_3$-Lösung kann nicht gleich auf Anhieb genau geschätzt werden, doch mit Hilfe der Ergebnisse der ersten Titration kann man leicht die Gesamtmenge $AgNO_3$ errechnen, um bei anschließenden Titrationen an der gleichen Probe einen 5 ml-Überschuß an $AgNO_3$ zu erzielen. Nun werden 1—2 ml Indicatorlösung (siehe unten) zugegeben und mit 0,05 n KCNS-Lösung, die gegen Silbernitratlösung nach derselben Arbeitsvorschrift eingestellt worden ist, bis zu einer beständigen rotbraunen Färbung titriert. — Mit der hier genannten Methode bzw. unter rech-

nerischer Berücksichtigung des individuellen Endpunktfehlers bestimmen Verff. Mengen von 0,00—0,090% Chlorid in Ammoniumnitrat, Ammoniumperchlorat und Kaliumperchlorat mit einem mittleren absoluten Fehler von 0,0004%, 0,0007% bzw. 0,0015%. — *Eisenalaun-Indicator.* 200 g Eisen(III)-ammoniumsulfat werden in 300 ml Wasser gelöst, zum Siedepunkt erhitzt und mit 25 ml Salpetersäure versetzt. Nach Filtration und Abkühlung wird in einer Pyrex-Flasche aufbewahrt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 136—144 (1960). Jet Propulsion Lab., California Inst. Technology, Pasadena, Calif. (USA). R. Fresenius

Über die Fällung von Nickel als Dimethylglyoximat aus homogener Lösung berichten E. D. Salesin und L. Gordon[1] in Ergänzung einer früheren Mitteilung[2]. Hierbei wird das Dimethylglyoxim in der Nickellösung aus Diacetyl und Hydroxylamin gebildet. Man erhält große und leicht filtrierbare Kristallnadeln des Nickelkomplexes. Bis zu 200 mg Ni können gefällt werden. Die Ergebnisse stimmen mit denen nach der üblichen Methode überein. In Gegenwart von Kupfer oder Kobalt erhält man bei der Fällung aus homogener Lösung bessere Resultate. Sind Kobalt und Eisen gleichzeitig vorhanden, so ergibt die Fällung aus homogener Lösung nur dann gute Werte, wenn man die Lösung nach der Fällung längere Zeit stehen läßt. — *Arbeitsweise.* Man stellt den p_H-Wert der Probelösung ($\leq$200 mg Ni) mit Ammoniak auf $7{,}5 \pm 0{,}1$ ein und fügt eine Diacetylmenge hinzu, die etwa dem 6fachen des vorhandenen Nickels entspricht (auf jeden Fall aber nicht weniger als 0,12 g). Dann versetzt man unter Rühren mit 50 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung (entsprechend dem 4fachen der angewandten Diacetylmenge, mindestens aber 0,5 g; Lösung mit Ammoniak auf p_H $7{,}5 \pm 0{,}1$ eingestellt). Man füllt auf 100 ml (0,5—5 mg Ni), 200 ml (5—50 mg Ni), 300 ml (50—100 mg Ni) bzw. 400 ml (100—200 mg Ni) auf, läßt mindestens 1 Std stehen, erhitzt dann 2 Std lang auf 80—90° C, kühlt, filtriert und trocknet bei 140° C bis zum konstanten Gewicht. Sind noch Kupfer, Kobalt oder Eisen vorhanden, so löst man den ausgewogenen Niederschlag in konz. Salzsäure, dampft zur Trockne, zerstört die organische Substanz mit Salpeter- und Schwefelsäure, löst den Rückstand in dest. Wasser und bestimmt anschließend Cu, Co oder Fe nach bekannten Methoden. — Zur *Nickelbestimmung in Stahl* löst man die Probe in Salzsäure, oxydiert das Eisen mit Salpetersäure, versetzt mit Weinsäure, stellt den p_H-Wert mit Ammoniak auf $7{,}5 \pm 0{,}1$ ein, filtriert, versetzt wie oben angegeben mit Diacetyl und Hydroxylamin, läßt 24 Std stehen, erhitzt dann 2 Std auf 80—90° C, kühlt, filtriert und trocknet wie oben.

[1] Talanta (London) **5**, 81—85 (1960). Dept. Chemistry, Chem. Engng., Case Inst. Techn., Cleveland 6, Ohio (USA). — [2] Salesin, E. D., u. L. Gordon: Talanta (London) **2**, 392 (1959); vgl. diese Z. **174**, 446 (1960). S. Prakash

1 µg/ml Ruthenium läßt sich neben 25 µg/ml Osmium im Bereich von 0,3 bis 2 µg/ml auf ± 2% genau nach einer *fluorimetrischen Methode* von H. Veening und W. W. Brandt[1] mit *5-Methyl-1,10-phenanthrolin* als Reagens bestimmen. Auch andere Platinmetalle stören nicht. Eisen muß jedoch entfernt sein. Man behandelt die von Oxydationsmitteln befreite Probe nach der Methode von C. V. Banks und J. W. O'Laughlin[2], setzt 15 ml 0,1%ige Reagenslösung, 20 ml 20%ige Kochsalzlösung und 5 ml 10%ige Hydroxylaminchlorhydratlösung zu, bringt den p_H-Wert mit 5 m Natronlauge oder Salzsäure der Lösung auf 6, kocht 3 Std am Rückflußkühler und mißt die Intensität der Fluorescenz bei 578 nm in 1 cm-Zellen mit einem Monochromator und 0,60 mm Spaltbreite.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1426—1428 (1960). Dep. Chem., Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **29**, 1412 (1957); vgl. diese Z. **162**, 437 (1958). Klaus Brodersen

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Bestimmung von Wasserstoff. Zur Wasserstoffbestimmung in flüssigen Kohlenstoffen empfiehlt M. Přibyl[1] die Messung der Absorption der β-Strahlung, die sich viel einfacher und rascher durchführen läßt als die übliche Elementaranalyse durch Verbrennung. Die theoretischen Grundlagen und die mathematische Behandlung des vorgeschlagenen Verfahrens werden ausführlich dargelegt. Die Grundlage der Bestimmung bildet die Tatsache, daß der Wasserstoff β-Strahlen weit stärker absorbiert als der Kohlenstoff oder die anderen leichten organogenen Elemente. Der Massenabsorptionskoeffizient ist bei Wasserstoff etwa doppelt so groß wie bei den anderen Elementen. Die zur Durchführung der Bestimmung dienende Apparatur besteht im wesentlichen aus zwei übereinander stehenden Duralzylindern. Am Boden der zentralen Bohrung des unteren Zylinders befindet sich die β-Strahlenquelle (einige μC ^{90}Sr). Die Strahlung passiert die am Oberteil des Zylinders befindliche Küvette aus Glas von sehr kleinem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die etwa 2 g des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs enthält, nämlich so viel, daß die Intensität der austretenden Strahlung etwa 15000 Imp/min beträgt. Die Intensität wird mit dem im oberen Duralzylinder untergebrachten Geiger-Müller-Zähler gemessen. Der Wasserstoffgehalt c_H wird einer Eichkurve entnommen, die die c_H-Abhängigkeit von dem Ausdruck $(\log I_0' + B - \log I)/q$ wiedergibt. Die Abhängigkeit ist linear (I_0' und I sind die Intensitäten der β-Strahlung vor und nach Durchdringen der Probe, B ist eine Konstante, q die Dichte der Probe). — Die Dauer einer Analyse (15—20 min) kann bei Serienarbeit auf 10 min verkürzt werden. Die gelieferten Resultate sind mit einer mittleren Standardabweichung von $\pm$ 0,18% H_2 reproduzierbar und mit den absoluten Werten der Verbrennungsanalyse gut vergleichbar. Die eigentliche Messung und die Auswertung der Meßergebnisse sind von der Temperatur und von der Zeit unabhängig. Die Methode eignet sich vorzüglich zur Betriebskontrolle der Hydrierungs- bzw. Dehydrierungsprozesse besonders bei der Herstellung und Verarbeitung von Schmierölen. Den wichtigsten Nachteil der Methode stellt die Unmöglichkeit dar, auf die beschriebene Art die KW-Stoffe von KP $<$ 200° C zu analysieren (erhebliche Verluste durch Flüchtigkeit während der Wägung und Behandlung der Probe). — Die GM-Röhren haben nur eine beschränkte Lebensdauer (max. 100 Analysen), der Koincidenzfehler und die Arbeitscharakteristik der Röhren müssen regelmäßig kontrolliert werden. — In einer weiteren Mitteilung berichtet M. Přibyl[2] über eine verbesserte Meßeinrichtung bei der Wasserstoffbestimmung. Die Intensität der β-Strahlung wird nun mit Hilfe von zwei Ionisationskammern in Kompensationsschaltung gemessen. Diese Meßweise ermöglicht, die Nachteile der früheren direkten Meßmethode zum großen Teil zu eliminieren und erlaubt die Gehalte an Wasserstoff mit einem relativen Fehler von $\pm$ 0,03% zu erfassen. — Die neue Meßeinrichtung ist mit zwei gleichen Strontiumstrahlern (von je 20 mC ^{90}Sr-Gehalt) versehen, deren Strahlung durch Blenden gegebenenfalls völlig abgeschirmt werden kann. Die Strahlung der einen Quelle passiert die Meßzelle mit dem zu untersuchenden Kohlenwasserstoff und dann den Meßkeil in der Ionisations-Meßkammer, die Strahlung der anderen Quelle geht durch den Hilfskeil in die Ionisations-Vergleichskammer. Mit Hilfe des Meßkeils, der mit einer Mikrometerschraube verschoben werden kann, wird der Ionisationsstrom der Meßkammer dem Strom der Vergleichskammer angepaßt. Die zur Indizierung der Differenz zwischen beiden Ionisationsströmen dienende elektrische Meßeinheit (einfache Brücke mit zwei elektrometrischen Trioden, Galvanometer von 10^{-9} Amp. Empfindlichkeit; Gesamtempfindlichkeit der Einheit, je nach Größe des eingesetzten Eintrittswiderstands, von etwa 10^{-15} Amp.) arbeitet dann als Nullinstrument. Die

Meßzelle entsteht nach Zusammenschrauben beider Hälften des Duralblocks, in dem alle Teile der Meßeinrichtung zusammengepackt sind, als ein in 2 mm Tiefe ausgebohrter Raum, in den zwei Röhrchen führen (zum Füllen und Beseitigen der zu analysierenden KW-Proben und zum Reinigen der Zelle). Die Abdichtung der Zelle geschieht mit kohlenwasserstoffunlöslichem Schmierfett (z. B. Glycerin-Stärkegemisch). Der Meß- und Hilfskeil sind aus Umaplex (Polymethylmethacrylat) verfertigt und sind sorgfältig geschliffen. Durch Bohrungen des Duralblocks fließt Temperierungswasser aus einem Thermostaten. — Vor Beginn einer Analyse wird die Meßzelle bei geschlossenen Blenden der β-Strahlen mit einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Äthyläther) durchgespült und im Luftstrom getrocknet. Dann bringt man mit einer Injektionsspritze etwa 2,5 ml der zu untersuchenden KW-Stoffprobe in die Zelle. Nach Kontrolle der Null-Lage der elektrischen Meßeinheit werden die Blenden entfernt, und die Ströme in beiden Kammern werden bei erniedrigter Empfindlichkeit des Galvanometers durch Drehen der Mikrometerschraube des Meßkeils einander angeglichen. Nach Wiederherstellung der vollen Empfindlichkeit werden die Galvanometerausschläge für zwei Werte der Meßkeileinstellung, die sich voneinander um 0,05 mm unterscheiden sollen, je 5 min lang registriert. Nach photographischem Verarbeiten des Registrierpapiers werden durch die erschienenen Linien Geraden durchgelegt und durch Interpolation zwischen den so erhaltenen Mittelwerten wird die genaue Einschiebungstiefe des Meßkeils bestimmt, die der Nullanzeige des Galvanometers entspricht. Gleichzeitig wird die Dichte der zu analysierenden Probe bei derselben Temperatur bestimmt, bei der die Absorptionsmessung vorgenommen worden ist. — Die gefundenen Angaben werden in den Ausdruck $c_H = (h + 19{,}596/22{,}013 \cdot \varrho) - 1{,}1784$ eingesetzt (darin bedeuten h die Einschiebungstiefe des Meßkeils (in Millimetern); ϱ die Dichte der Probe (in Gramm je Milliliter). Der Ausdruck dient zur Berechnung des Wasserstoffgehalts von Proben, die ausschließlich Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Von den sauerstoff-, stickstoff-, schwefel- und chlorhaltigen Verunreinigungen, die in den zu untersuchenden flüssigen Brennstoffen bzw. Schmierölen vorhanden sein können, müssen nur die beiden letzten (Schwefel in Gehalten von $> 0{,}2\%$) bei der Wasserstoffbestimmung rechnerisch berücksichtigt werden. Für schwefelhaltige Proben gilt dann der Ausdruck $c_H = (h + 19{,}596/22{,}013 \cdot \varrho) - 1{,}1784 - 0{,}25 \cdot c_S$, worin c_S den Schwefelgehalt der Probe (auf beliebige unabhängige Art bestimmt) bedeutet. Die Werte der Konstanten in den obigen Ausdrücken werden durch Kalibrierung der Meßeinrichtung mit Standardsubstanzen erhalten. Die beschriebene Methode kann mit Vorteil zu Serienanalysen benutzt werden und läßt sich auch für kontinuierliche Messungen auf einfache Art zurichten.

[1] Chem. Průmysl **9**, 576—578 (1959) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Techn. Militärakademie Brno (Brünn) (ČSSR). — [2] Chem. Průmysl **10**, 240—243 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) M. Hřivnáč

Konduktometrische Mikromethode zur Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Verbindungen. S. Greenfield[1] ersetzt das übliche Absorptionsröhrchen in der Preglschen Apparatur durch eine Leitfähigkeitszelle, die mit Kalilauge gefüllt ist. Auf diese Weise wird es möglich, Kohlenstoff in Proben bis zu 1 mg mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm$ 0,29 μg zu bestimmen. Eine abgeänderte Ausführung der von P. F. Holt und H. J. Callow[2] angegebenen Apparatur (Abb. 1) und die Arbeitsweise werden eingehend beschrieben. — Das Arbeitsvolumen beträgt 16 ml mit einer Länge des Blasenweges von 100 cm. Das kleine Volumen und der lange Blasenweg garantieren eine vollständige Absorption von Kohlendioxid bei gleichzeitiger, gut meßbarer Änderung der Leitfähigkeit. — Als Konduktometer

wird die von MONEYPENNY[3] ausführlich beschriebene Version des G. K. N.-Gerätes verwendet. — Die nach der vorgeschlagenen Methode gefundenen Werte sind in Proben von 1 mg auf $\pm$ 0,29 μg reproduzierbar. Die Methode ist also genauer als die Pregl-Methode.

[1] Analyst **85**, 486—492 (1960). Albright & Wilson Ltd., Res. Dpt., Oldbury, Birmingham (England). — [2] J. Soc. chem. Ind. **62**, 32 (1943). — [3] MONEYPENNY, H.K.: J. Sci. Instruments **26**, 120 (1949); G.K.N. Group Res. Lab. Raport No. 261.

ANNEMARIE HOLLSTEIN

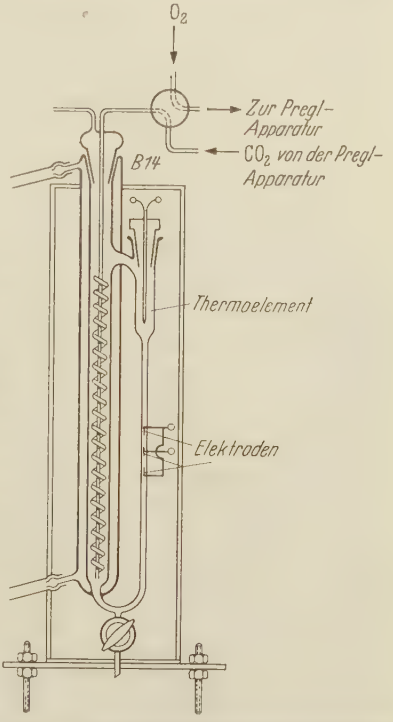


Abb. 1. Leitfähigkeitszelle zur C-Bestimmung nach GREENFIELD.

Die Halogenbestimmung in organischen Verbindungen durch Metallaufschluß untersuchen J. JENÍK, M. JUREČEK und V. PÁTEK[1] hinsichtlich der Fehlerquellen. Verff. zeigen, daß der nach der Mineralisation auftretende elementare Kohlenstoff durch Adsorption eines Teils der Halogenidionen störend wirkt. Dieser störende Effekt kann jedoch durch Zusatz von Aluminiumsalz behoben werden. Bei dem Aufschluß mit Magnesium erwiesen sich die in Magnesium enthaltenen geringen Eisen- und Aluminiummengen als nicht störend auf die Bestimmung von Chlorid und Bromidionen in der Mineralisationslösung, aber auch auf die Bestimmung von Jodid wirkt sich der Eisengehalt nicht ungünstig aus, da das gesamte Eisen ebenso wie Aluminium am Kohlenstoff adsorbiert wird. Man verfährt daher am besten derart, daß man nach dem Magnesiumaufschluß Aluminiumsalz zur Desorption von Halogenid zusetzt, dann den groben Kohlenstoff abfiltriert und erst dann das Halogenid bestimmt.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1450—1457 (1960). Inst. f. analyt. Chemie, Techn. Hochschule f. Chemie, Pardubice (ČSR). R. FRESENIUS

Zum qualitativen Nachweis von Jod in anorganischen und organischen Verbindungen verwenden J. G. SHAREFKIN und H. E. SCHWERZ[1] die dem Jod als einzigen Halogen zukommende Eigenschaft der Bildung von dreifach positiv geladenen Kationen. Man setzt mit Peroxyessigsäure zum Jodtriacetat um und benutzt den von D. DAVIDSON[2] angegebenen Nachweis für Ester mit Hydroxylamin- und Eisen(III)-chlorid. — *Ausführung.* 2 Tr. der flüssigen bzw. 30 mg der festen Probe werden mit 4 Tr. käuflicher „40%iger Peroxyessigsäure" (Fa. Becco Chem. Div., Food Mach. a. Chem. Corp., Buffalo, USA) erhitzt. Nach dem Abkühlen zerstört man den Reagensüberschuß durch Zusatz von 8 Tr. Tri-n-butylamin. Man fügt anschließend 1 ml 1 m methanolischer Hydroxylaminlösung (70 g Hydrochlorid + 100 mg Thymolphthalein + 15 mg Methylgelb in 1 Liter Methanol gelöst und mit 2 m methanolischer Kalilauge bis zum Umschlag von Rosarot nach Orange versetzt) und gibt bis zur Blaufärbung 2 m methanolische Kalilauge zu. Man teilt die Lösung in 2 gleiche Teile und fügt zu einem Teil nach 1 min 2 m

methanolische Salzsäure bis zur Rosarotfärbung zu. Jetzt wird 1 Tr. 10%ige methanolische Eisen(III)-chloridlösung zugesetzt. Bei positivem Nachweis (Purpurfärbung) wird der zweite Teil der Lösung verworfen. Bei negativem Ausfall der Nachweisreaktion kocht man den zweiten Teil 15 min am Rückflußkühler und wiederholt die Reaktion.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 996—998 (1960). Dep. Chem., Brooklyn College, N.Y. (USA). — [2] J. chem. Educat. **17**, 81 (1940). KLAUS BRODERSEN

2. Qualitative und quantitative Analyse

Kohlenwasserstoffgruppenanalyse mit Hilfe von Molekularsieb-Adsorption. J. G. O'CONNOR und M. S. NORRIS[1] geben ein Analysenverfahren an, bei dem man unter Mitbenutzung der Methoden der Säulenchromatographie und der Massenspektroskopie durch Molekularsiebe eine quant. Bestimmung der einzelnen KW-Klassen einer Erdölprobe (Siedebereich 100—650° C) auf $\pm 0{,}8\%$ genau durchführen kann. — *Arbeitsweise.* Zur Auftrennung gibt man 2,5 ml der Probe auf eine Kieselgelsäule (ASTM D 1319, Schichtlänge 1200 mm, ⌀ 3,5 mm). Als Eluierungsmittel dient i-Propylalkohol. Unter Ausnutzung der Fluorescenz im UV werden die Erdölproben in gesätt. KW, Olefine und Aromaten getrennt. Zur Identifizierung der einzelnen Verbindungstypen werden die 3 Eluate der chromatographischen Trennung massenspektrometrisch untersucht. Die 1. Fraktion (gesätt. KW) enthält n-Paraffine, i-Paraffine, Monocycloparaffine und Dicycloparaffine. Die 2. Fraktion (Olefine) enthält n-Mono- und Diolefine, i-Monoolefine, Cyclo-monoolefine, i-Diolefine und Cyclodiolefine. Die n-Paraffine und n-Olefine werden zur quantitativen Bestimmung an Säulen mit pulverisiertem Molekularsieb 5-A adsorbiert. Die Adsorptionssäule wird mit 15 g Molekularsieb (6 Std bei 450° C und 1—5 Torr getrocknet) gefüllt und nach 30 min gewogen. In die darauf evakuierte Säule (1—5 Torr) wird die zu untersuchende Probe (0,5—1 g) zugetropft. Nach 30 min Belüftung durch eine vorgeschaltete Molekularsiebsäule (1 m × 15 mm) hindurch wird erneut gewogen und so die Probemenge bestimmt. Darauf wird mit sorgfältig von n-Paraffinen gereinigtem i-Pentan etwa 2 Std eluiert. Es werden bei einer Geschwindigkeit von 1 Tr./5 sec 10 ml Eluat aufgefangen. Nach dem Trocknen der Säule durch Evakuieren (20 min bei 300 Torr, dann 30 min bei 1—5 Torr) können die adsorbierten n-Paraffine bzw. n-Olefine durch Wägen bestimmt werden. Durch Verdampfen des i-Pentans aus dem Eluat lassen sich die i-KW isolieren. Die n-KW gewinnt man durch Extraktion mit n-Pentan von der Säule (Dauer bis zu 100 Std). Anschließende Gaschromatographie kann in die einzelnen Komponenten auftrennen. — Die Autoren beobachteten eine Isomerisierung der Olefine an der Molekularsiebsäule.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 701—706 (1960). Gulf-Res. & Developm. Co., Pittsburgh, Pa. (USA). H.-J. DREWITZ

Über einen spezifischen Nachweis olefinischer Bindungen, die noch mindestens ein Wasserstoffatom an einem der beiden Kohlenstoffatome besitzen, berichten J. G. SHAREFKIN und T. SULZBERG[1]. Gegenüber den bisher üblichen Nachweisen durch Permanganat-Reduktion und Bromaddition hat diese neue Nachweismethode Vorteile besonders bezüglich ihrer Spezifität. Man behandelt die Probe in Gegenwart eines Friedel-Krafts-Katalysators ($SnCl_4$, $AlCl_3$ oder Polyphosphorsäure) mit Acetylchlorid, setzt das entstandene Methylketon mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum Hydrazon um und kann an der Purpur- bis Blaufärbung bei Zusatz von Lauge zum Hydrazon die Anwesenheit einer olefinischen Doppelbindung in der Probe erkennen. Die Verff. diskutieren den nucleophilen Charakter von Doppelbindungen,

die verschiedenartige Substituenten an den beiden Kohlenstoffatomen tragen, und ihr Verhalten bei der Acetylierungsreaktion. — *Ausführung.* Man fügt zu 2 Tr. der Probe (bzw. 50 mg der in, wenn nötig, Nitromethan oder Nitrobenzol gelösten Probe) 2 Tr. Acetanhydrid, 4 Tr. Zinn(IV)-chlorid, einige Stücken Eis und 10 Tr. gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung, extrahiert mit Äther, dampft den Extrakt ein, setzt 1 ml 0,05 m 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung in 2 m salzsaurer methanolischer Lösung zu und erkennt an einer gelben Fällung, die sich nach Zusatz von 2 ml 2 m methanolischer Kaliumhydroxydlösung purpur färbt, die Anwesenheit des entstandenen Ketons. Für die Acetylierung von *Cyclohexen* und *Propen* werden weitere, etwas modifizierte Arbeitsvorschriften angegeben. Für reaktionsfähige Olefine wie *Styren* benutzt man besser Polyphosphorsäure als Katalysator.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 993—996 (1960). Dep. Chem., Brooklyn College, N.Y. (USA). KLAUS BRODERSEN

Alkohole. *Eine schnelle und einfache Methode zur Identifizierung von niedermolekularen aliphatischen Alkoholen* beruht nach E. MICHALSKI und M. TUROWSKA[1] auf dem unterschiedlichen katalytischen Einfluß von Alkoholen auf die mit Chemoluminiscenz verbundene und p_H-abhängige Oxydation von Diacridin-Abkömmlingen mit H_2O_2. Folgende Alkohole wurden geprüft: Methyl- Äthyl-, n- und i-Propyl-, n- und tert.-Butyl-Alkohol. Der Äthylalkohol war 96%ig, alle anderen waren wasserfrei. Als Chemoluminiscenz-Erreger diente eine 0,04%ige wäßrige Lösung von Methyldiacridin (Lucigenin) bzw. der entsprechenden Äthylverbindung. Im einzelnen wird folgendermaßen verfahren: 10 ml einer 0,067 m Na_2HPO_4-Lösung werden mit 5 ml der Acridinlösung, 5 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd (gegen Bromthymolblau neutralisiert), verschiedenen Mengen des zu untersuchenden Alkohols (gewöhnlich 10 ml) und einer solchen Menge einer 0,067 m KH_2PO_4-Lösung versetzt, daß die Chemoluminescenz gerade vollständig erlischt. Diese Titration wird im Dunkeln ausgeführt und ist nach den Angaben auch in umgekehrter Richtung möglich. Der p_H-Wert kann auf Grund der angewandten Mengen sekundärer und primärer Phosphatlösung aus Tabellen für Phosphatpuffer entnommen werden. Dieser Wert weicht nur wenig von dem mit der Glaselektrode gemessenen Wert ab. Die Versuche zeigen, daß zum Auslöschen der Luminescenz um so weniger Mole eines Alkohols notwendig sind, je höher der Alkohol in der homologen Reihe liegt. Der p_H-Wert, bei dem die Luminescenz verlöscht, ist linear abhängig von der Konzentration des angewandten Alkohols, die verschiedenen Alkohole unterscheiden sich charakteristisch durch die Neigung der Geraden. Die Methode ermöglicht die Identifizierung der reinen Alkohole und auch ihrer wäßrigen Lösungen, wenn man diese zunächst durch Destillation über Ätzkalk oder wasserfreiem Kupfersulfat entwässert und dann prüft. Der n-Butanol gibt wegen zu geringer Löslichkeit in Wasser keine reproduzierbaren Resultate. Die *Identifizierung* einzelner Alkohole in Alkoholgemischen ist nicht möglich.

Dagegen gelingt, wie E. MICHALSKI und M. TUROWSKA[2] in einer weiteren Mitteilung zeigen, eine *halbquantitative Bestimmung von Methyl- und Äthylalkohol* nebeneinander in ihren wasserfreien Gemischen. Sind die Proben nicht wasserfrei, so wird zunächst durch Destillation über wasserfreiem Calciumoxyd oder Kupfersulfat entwässert. Darauf wird der p_H-Wert ermittelt, bei dem die Luminescenz in der Probe verschwindet und aus einer Eichkurve (Geraden), die mit Methanol-Äthanolgemischen von bekannten Mischungsverhältnissen aufgestellt wird, die Zusammensetzung abgelesen. Die Genauigkeit der Methode beträgt etwa 10%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 625—630 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Anorg. Chem. Univ. Łódź (Polen). — [2] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 631—636 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) H.-J. DREWITZ

Die papierchromatographische (p-chr) Entwicklung der niederen Alkohole C_1—C_7 in Form ihrer Xanthogenate und ihre Bestimmung kann nach R. Pohloudek-Fabini und T. Beyrich[1] unter Anwendung folgenden *Verfahrens* ausgeführt werden: *Qualitativ.* Man fügt zu einigen Tropfen Probelösung mit 5—10 mg der zu analysierenden Alkohole 3 Tr. 60%ige Kalilauge und 4 Tr. Schwefelkohlenstoff, schüttelt einige Minuten lang gut durch, gibt 0,5 ml Wasser und 0,5 ml Pentan oder Tetrachlorkohlenstoff zu und schüttelt wieder. 50 μl der wäßrigen Phase trägt man auf die Startlinie eines 30×30 cm großen Bogens Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043a auf, der mit einer Imprägnierlösung von p_H 12 (siehe unten) vorbehandelt wurde. Nach Beschicken der Startlinie mit den analog hergestellten Bezugslösungen äquilibriert man das Papier 6—8 Std lang mit n-Butanol bzw. Pentanol und Wasser. Die Xanthogenate von C_1—C_5 entwickelt man nach der Zylindermethode aufsteigend mit wassergesättigtem Butanol, die von C_4—C_7 mit wassergesättigtem Pentanol. Sinngemäß lassen sich die Alkoholkomponenten von Estern, wie Anaestesin, Nipagin u. a. entwickeln. Die Sichtbarmachung der Flecken erreicht man durch Besprühen der getrockneten P-chr mit wäßrigen Lösungen der Sulfate von Kupfer (7,5%), Kobalt oder Nickel (je 10%ig), wobei gelbe, graugrüne bzw. gelborange bis gelbe Farbtöne auftreten. 1%ige Ammoniummolybdatlösung mit 2% Schwefelsäurezusatz gibt rotviolette, rasch in Blau übergehende Flecken. Neben der Cu-Reaktion ist die Fluorescenz im UV-Licht am empfindlichsten, beide lassen noch je 20 μg der Alkohole erkennen. — *Quantitativ.* Zur Aufstellung der Eichkurven löst man das entsprechende, nach bekannten Verfahren hergestellte Kaliumxanthogenat in der 5-, bei den höheren Alkoholen in der 10fachen Menge Wasser, gibt einen Überschuß 10%iger Nickelsulfatlösung zu und schüttelt das ausgefallene gelbe Ni-xanthogenat mit Chloroform (Clf) aus. Nach dem Abdampfen der über wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten Clf-Lösungen kristallisiert man den Rückstand aus Äthylacetat bis zum konstanten Schmelzpunkt (Tabelle im Original) um. Dann löst man 10 bis 40 mg der Reinsubstanz in 100 ml Clf, verdünnt mit Clf auf das 10fache Volumen, füllt von dieser Verdünnung 2, 4, 6, 8 und 10 ml mit Clf auf je 10 ml auf und bestimmt die Extinktionen bei 317 nm. Die auf den P-chr durch Besprühen mit Nickelsulfatlösung entstandenen Flecken schneidet man nach dem Trocknen aus, eluiert sie mit Clf, bestimmt die Extinktion bei 317 nm und vergleicht mit der Eichkurve. — *Imprägnierlösung.* 3,418 g Glykokoll und 2,664 g Natriumchlorid löst man unter Zusatz von 54,4 ml 1 n Natronlauge in Wasser zu 1000 ml.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **99**, 341—349 (1960). Pharmaz. Inst., Univ. Greifswald. K. Söllner

Zur Identifizierung von aliphatischen Äthern untersuchen M. Jurečeк, M. Hubík und M. Večeřa[1] fünf Verfahren der Ätherspaltung: mit Jodwasserstoffsäure, sowie mit 3,5-Dinitrobenzoesäurechlorid und -anhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid bzw. Zinn(IV)-chlorid. Dabei erwiesen sich die Spaltung mit Jodwasserstoffsäure und die mit 3,5-Dinitrobenzoesäureanhydrid in Gegenwart einer katalytischen Menge $SnCl_4$ mit anschließender Papierchromatographie als allgemein geeignete Verfahren zur Identifizierung von aliphatischen Äthern im Mikromaßstab. Bei der Spaltung nach dem ersten Verfahren entstehen aus beiden Alkylgruppen Alkyljodide, die durch Reaktion mit Silber-3,5-dinitrobenzoat in 3,5-Dinitrobenzoesäurealkylester übergeführt werden. Bei der Spaltung nach dem zweiten Verfahren entstehen diese Ester unmittelbar. Die Ester werden papierchromatographisch getrennt und an Hand von Vergleichssubstanzen identifiziert. Die vorgeschlagene Identifizierungsmethode versagt bei asymmetrischen Äthern mit isomeren Alkylen. Ferner untersuchen die Verff. den Spaltungsmechanismus der Bindung Kohlenstoff-Sauerstoff in Äthern in Abhängigkeit von der Struktur und Größe der beiden Alkylgruppen und vom Reaktionsmedium. — *Arbeitsweise. Spaltung mit Jodwasser-*

stoffsäure. 1 ml 57%ige Jodwasserstoffsäure (D 1,70, gereinigt durch Destillation über rotem Phosphor) und 0,2 ml des betr. Äthers werden in zugeschmolzenen Mikroreagensgläsern im Trockenschrank auf 130° C erhitzt, wobei nach 15 min geschüttelt wird. Nach weiteren 15 min wird mit Eis gekühlt und geöffnet. Das Gemisch gießt man in einen Scheidetrichter mit 10 ml Wasser, spült das Mikroreagensglas mit 5 ml Benzol, schüttelt, trennt die Benzolschicht ab, wäscht sie mit 10 ml 5%iger Na_2CO_3-Lösung und Wasser und schüttelt mit wasserfreiem $MgSO_4$. Diese Benzollösung der Alkyljodide wird in ein dickwandiges Reagensglas zu 1,2 g Silber-3,5-dinitrobenzoat gegossen, das Reagensglas zugeschmolzen und für 30 min in einen auf 100° C erhitzten Trockenschrank gestellt. Nach Abkühlen öffnet man das Reagensglas und filtriert das überschüssige Silber-3,5-dinitrobenzoat ab. Die anschließende Papierchromatographie erfolgt unter Mitchromatographieren von 1%igen Standardlösungen nach einem früher publizierten Verfahren[2]. Silber-3,5-binitrobenzoat läßt sich aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes durch Fällen mit Silbernitrat, Waschen mit Wasser und Trocknen erhalten. — *Spaltung mit 3,5-Dinitrobenzoesäureanhydrid und Zinn(IV)-chlorid.* — 0,05 ml Äther, 0,3 g 3,5-dinitrobenzoesäureanhydrid und 0,1 g $SnCl_4$ werden in zugeschmolzener Ampulle 30 min im Ölbad auf 115° C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Ampulle vorsichtig geöffnet und das Reaktionsgemisch in 5 ml Benzol aufgenommen. Dann wird mit 30%iger Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem $MgSO_4$ getrocknet. Anschließend führt man die Papierchromatographie wie oben durch. — *Darstellung von 3,5-Dinitrobenzoesäureanhydrid* (FP 220° C). 23,2 g (0,1 Mol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, 33 g Silber-3,5-dinitrobenzoat und 500 ml Toluol werden 3 Std unter Rückfluß gekocht, worauf man das ausgeschiedene Silberjodid gemeinsam mit nicht umgesetztem Silber-3,5-dinitrobenzoat abfiltriert und das Filtrat zur Kristallisation einengt. Anschließend wird zweimal aus Toluol umkristallisiert.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1458—1467 (1960). Inst. f. analyt. Chemie, Techn. Hochschule f. Chemie, Pardubice u. Forschungsinst. f. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Večeřa, M., J. Gasparič u. A. Spěvák: Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 768 (1958); Chem. Listy **51**, 1554 (1957); vgl. diese Z. **161**, 285 (1958). — Borecký, J., J. Gasparič u. M. Večeřa: Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 1882 (1959); Chem. Listy **52**, 1283 (1958); vgl. diese Z. **167**, 291 (1959). R. Fresenius

Primäre Fettamine (C_8—C_{18}) trennten J. Nelson und A. Milun[1] in der Gaschromatographiesäule Podbielniak Modell 9475 V mit zwei verschiedenen Füllungen: a) NaCl mit 5% Siliconfett (Dow Corning High Vacuum Silicone Grease), b) Chromosorb W (Johns-Manville calcined Celite) mit 26% Dow Corning 550 Silicone Oil. — *Herstellung der Füllungen.* 50 g Siliconfett werden in 100 ml Äthylacetat gelöst, mit 100 ml 95%igem Äthanol gefällt und zweimal mit je 50 ml Äthanol gewaschen. Nach Vakuumtrocknung bei 70° C in 2 Std wird das Fett 30 min mit NaCl (40—60 mesh) mechanisch gemischt. — 25 g Chromosorb W (30—60 mesh) werden mit 5 g KOH in 250 ml abs. Methanol gemischt und anschließend unter Rühren und Erwärmen bis 100° C im Vakuum vom Methanol befreit. Eine Lösung von 7 g Siliconöl in 200 ml Skelly F wird mit 200 g vorbehandeltem Chromosorb W gemischt und das Lösungsmittel wie beschrieben entfernt. — Säule a) 204° C (Einlaß bei 330° C und 83 mm Druck, 23 ml He/min); Säule b) 200° C (Einlaß bei 340° C und 230 mm Druck, 45 ml He/min). Die Menge der Einzelkomponenten wird direkt aus der Fläche der Peaks berechnet.

[1] Chem. and Ind. **1960**, 663—664. Central Res. Lab., General Mills, Inc., Minneapolis 13, Minn. (USA). A. Niemann

Organische Hydrazinderivate. Zur volumetrischen Bestimmung von *Semicarbazid-hydrochlorid, Benzalsemicarbazon, o-Nitro-, m-Nitro-, o-Hydroxy-, p-Methoxy-, p-Chloro-* und *o-Chlorobenzalsemicarbazon, Acetonsemicarbazon, Benzoylhydrazin, Benzalazin, 4-Phenylsemicarbazid-hydrochlorid, Thiosemicarbazid, Phenylhydrazin-hydrochlorid* und *β-Formylphenylhydrazin* verwenden B. Singh, S. S. Sahota und R. P. Singh[1] Chloramin-T, das in Lösung wie ein Hypochlorit reagiert. Die Lösung ist gegen Luft unempfindlich und in dunklen Flaschen lange haltbar. Als Indicator dient für die visuelle Titration Jodmonochlorid in Chloroform, während eine Platin- und eine gesätt. Kalomelelektrode für die potentiometrische Titration verwendet werden. — *Durchführung.* Chloramin-T wird nach Vogel[2] hergestellt und die Lösung jodometrisch eingestellt. — Zur *visuellen Titration* wird die Probe mit 25 ml Wasser, 15 ml konz. Salzsäure, 5 ml 0,02 m JCl-Lösung und 5 ml Chloroform versetzt und mit 0,05 m Chloramin-T-Lösung titriert. Die Lösung färbt sich zunächst schwach gelb, während die Chloroformschicht durch das gelöste Jod violett erscheint. Der Endpunkt ergibt sich aus der Entfärbung des Chloroforms. — Zur *potentiometrischen Titration* wird die Probe mit 40 ml Wasser versetzt und so viel konz. Salzsäure zugefügt, daß die Lösung 5,0—5,5 n an HCl ist. Ein Tropfen 0,005 m KJ-Lösung wird als Katalysator zugesetzt. Die Titration erfolgt mit 0,05 m Chloramin-T-Lösung. Am Äquivalenzpunkt erhält man scharfe Potentialsprünge.

[1] J. Indian chem. Soc. **37**, 392—394 (1960). Chem. Lab., Sci. Coll., Patna-5 (Indien). — [2] Text Book of Practical Organic Chemistry 1948, S. 822.

L. J. Ottendorfer

Für die Analyse von Organophosphor- und Thiophosphorverbindungen empfehlen C. E. Legate und H. D. Burnham[1] die pyrolytisch-gaschromatographische Mikrotechnik. Das Pyrolyse-Einlaßsystem des Gaschromatographen ist so konstruiert, daß Temperaturen bis zu 1000° C erreicht werden können. Die höchste von den Verff. angewendete Temperatur betrug 600° C, während die meisten der in Tabellen angegebenen untersuchten Verbindungen sich schon bei 230—460° C zersetzen. Es werden jeweils 5 μl (bei anschließender massenspektrometrischer Untersuchung der Fraktionen) oder 25—50 μl (bei infrarotspektrometrischer Analyse) eingespritzt. Bei festen Substanzen werden Lösungen in Aceton, Benzol oder Toluol verwendet. Die Trennkolonne ist eine 1,80 m lange Kupferspirale (0,6 cm ⌀) mit 23% Dow Corning Hochvakuumsiliconfett auf Johns Manville insulating brick C 22 (50—60 mesh). Die Kolonne arbeitet bei verschiedenen Temperaturen bis zu 260° C. Ein Heliumgasstrom von 15—20 ml/min gewährleistet eine Verweilzeit der verdampften Probe von etwa 5 sec in der Pyrolysekammer.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1042—1045 (1960). Wood River Lab., Shell Oil Co., Wood River, Ill. (USA).

Margot Zimmermann

Zur Bestimmung von niedrigsiedenden Carbonylverbindungen mittels einer α-Ketoglutarsäure-2,4-dinitrophenylhydrazon-Austauschreaktion verwenden R. L. Stephens und A. P. Teszler[1] eine Modifizierung der gaschromatographischen Methode von J. W. Ralls[2]. Die Methode ist zunächst an bekannten Carbonylverbindungen wie Form-, Acet- und Propionaldehyd erprobt worden. Geeignete Volumina methanolischer Lösungen der 2,4-Dinitrophenylhydrazone werden in 10 oder 20 μl-Portionen auf 8 mg Celite in 1 ml-Glasfläschchen gegeben und 3 bis 5 min bei 105° C getrocknet. Nach dem Abkühlen wird eine Menge α-Ketoglutarsäure zugefügt, die dem dreifachen Gewicht des DNP-Derivats in der Probe entspricht. Der Inhalt eines Fläschchens wird dann gründlich gemischt und quantitativ in eine 1×100 mm-Glascapillarröhre übergeführt, welche bereits ungefähr 1 mg einer Mischung von 2 Gewichtsteilen α-Ketoglutarsäure und 1 Gewichtsteil

Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon enthält. Das Capillarröhrchen wird mit einem Gummistück an eine Injektionsnadel (Nr. 27) angesetzt, die in den Silicon-Verschluß des Gaschromatographen eingestochen wird. Die Austauschreaktion wird durch Erhitzen (30 sec) auf 250° C mittels eines um die Capillare gewickelten elektrischen Heizdrahtes bewirkt. Danach wird die Anordnung sofort entfernt und es wird mit der gaschromatographischen Auftrennung in der üblichen Weise begonnen unter Verwendung eines Gaschromatographen mit einer Dinonyl-Celite-Säule (Länge 122 cm, innerer ∅ 5 mm), einem Heliumstrom von 40 ml/min und einem Brückenpotential von 8,0 mV. Mittels eines Trichloräthylenbades wird eine Temperatur von 87° C eingehalten. Die Banden werden an Hand des Flächengewichtes ausgewertet. Für die oben genannten Carbonylverbindungen werden Eichkurven aufgestellt. Die Standardabweichungen betragen im Falle des Acetaldehyds ± 7 μg, bei dem Propionaldehydderivat ± 5 μg.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1047 (1960). Tobacco Lab., Chem. Dep., North Carolina State College, Raleigh, N.C. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **32**, 332 (1960); vgl. diese Z. **178**, 375 (1961). R. Fresenius

Charakterisierung von Alkylhalogeniden mit Äthylenthioharnstoff. R. N. Boyd und M. Meadow[1] prüfen die Möglichkeit, Alkylhalogenide durch Anwendung von Äthylenthioharnstoff (2-Imidazolidinthion) zu charakterisieren. Sie stellen von über 40 Alkylhalogeniden die S-Alkyl-2-mercapto-4,5-dihydroglyoxalinium-Salze, die entsprechenden freien Basen und die Pikrate dieser Basen her und teilen deren Schmelzpunkte mit. — Die Salze werden erhalten durch 6stündiges Kochen am Rückfluß von je 0,06 Mol Halogenverbindung und 0,06 Mol Äthylenthioharnstoff (0,12 Mol bei Dihalogenverbindung) in 60 ml n-Propanol. Bleibt hierbei die Fällung aus, soll das Lösungsmittel weitgehend durch Destillation entfernt und der Rückstand gekühlt werden. Äther fördert die Kristallisation. Die Salze werden abgenutscht, mit Äther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Bleibt diese Arbeitsweise erfolglos, wird Ameisensäure als Lösungsmittel verwendet. Schließlich wird noch ein Zusatz von 0,5—1 g KJ zu n-Propanol empfohlen. Ausbeuten 60—90% d.Th. — Zur Darstellung der freien Basen werden 2—3 g der Salze in 25 ml Wasser suspendiert und mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion gegen Lackmus versetzt. Die freien Basen fallen in kurzer Zeit aus, werden im Büchner-Trichter abgesaugt, mit 10 ml Ammoniak gewaschen und mit Wasser vom Ammoniak befreit. Sie können aus Äthanol oder Benzol-Ligroin umkristallisiert werden. Flüssige Basen werden mit Äther extrahiert. Die Pikrate werden aus äthylalkoholischen Lösungen der freien Basen in üblicher Weise erhalten. — Mehrere Chloride, sowie tert. Halogenide, α,β-Dibromide und Tritylchlorid ergaben keine kristallisierten Pikrate.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 551—554 (1960). Dep. Chem., New York Univ., New York 3, N.Y. (USA) A. Niemann

Retentionszeit von Formaldehyd bei der Gaschromatographie. A. I. Schepartz und P. E. McDowell[1] gelang bei der Untersuchung der *Carbonylverbindungen im Rauch von Zigarrentabak* die Fraktionierung dieser Verbindungen in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone (DNPH) nach der gaschromatographischen Methode von J. W. Ralls[2]. DNPH-Formaldehyd konnten sie erst an einer „Carbowax 20 M"-Säule von 3 m Länge eindeutig abtrennen mit einer Retentionszeit von 2,3 min. *Säule.* Carbowax 20 M auf Chromosorb (35/80 mesh), 3 m, aus rostfreiem Stahl, Durchmesser 0,6 cm, mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (4 Fäden; Strom 300 mA) Temperatur 90° $\pm$ 0,3° C; Trägergas Helium, 32 ml/min.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 723 (1960). Eastern Utilis. Res. and Develop. Div., Agricult. Res. Service, U.S. Dept. Agric., Philadelphia 18, Pa. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **32**, 332 (1960); vgl. diese Z. **178**, 374 (1961). A. Niemann

Eine Trennung und Identifizierung von C_8-Aldehyden erreichen J. S. Matthews, F. H. Burow und R. E. Snyder[1], indem sie ein Aldehydgemisch in einer Gaschromatographiesäule für große Volumina in Fraktionen mit etwa 90% Reinheit aufteilen und die darin enthaltenen Aldehyde durch Untersuchung der magnetischen Kernresonanz und des Infrarotspektrums charakterisieren. Anschließend werden die Fraktionen nach Wolff-Kishner zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduziert, diese an einer analytischen Gaschromatographiesäule getrennt und mit Standardpräparaten verglichen. Mit Hilfe der erhaltenen Zahlen über die verschiedenen C-H_n-Gruppen gelingt es, für 34 der 39 möglichen C_8-Aldehyde ein „Profil" aufzustellen. Obwohl nicht alle Isomeren der Aldehydmischung aus einem Oxydationsverfahren geprüft worden sind, glauben die Verff., daß unter Voraussetzung einer 90%igen Reinheit der einzelnen Komponenten nach der Säulentrennung das vorgeschlagene Schema die Identifizierung aller Komponenten ermöglichen sollte. — Die präparative Säule besteht aus 4 U-förmigen Rohren (150 cm, 2,5 cm ⌀), in Serie verbunden durch 0,6 cm-Rohre aus rostfreiem Stahl, die mit handelsüblichem „Tide-detergent" gefüllt werden mit N_2 als Trägergas. Die Verdampfungskammer wird auf 240° C geheizt. Als Detektor dient eine Gow-Mac-Wärmeleitfähigkeitszelle. Die analytische Säule hat die gleiche Füllung und die Maße 6 m, 0,6 cm ⌀.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 691—693 (1960). Gulf Res. & Develop. Co., Pittsburgh, Pa. (USA). A. Niemann

Nitrile. I. Lysyi[1] trennt *Acrylnitril* (I), *Acetonitril* (II), *Methacrylnitril* (III) und *Propionitril* (IV) gaschromatographisch. I, II, IV werden an einer 3,6 m-Säule mit 20% Carbowax 400 auf Chromosorb (30—60 mesh) bei 70° C und einem Trägergasdurchfluß von 100 ml He/min aufgetrennt; III erscheint an dieser Säule gemeinsam mit I. I bzw. II, III und IV werden an einer 7,2 m-Säule mit 15% Craig-Polyester (Wilkers Instrument and Res. Corp.) auf Chromosorb (30—60 mesh) bei 100° C und einem Heliumdurchfluß von 100 ml/min aufgetrennt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 771 (1960). Food Machinery and Chemical Corp., Chem. Res. and Develop. Center, Princeton, N. J. (USA). E. Bayer

Gaschromatographische Trennung von flüchtigen organischen Säuren in Gegenwart von Wasser. I. R. Hunter, V. H. Ortegren und J. W. Pence[1] trennen die niederen Fettsäuren bis C_8 in wasserfreier und wäßriger Lösung in einer Säule aus Glas mit Adipinsäure-diäthylenglykolpolyester (LAC-1-R 296, Cambridge Ind. Co.) auf Firebrick C 22 (Johns-Manville, 35—40 mesh) im Verhältnis 15:100 und Helium als Trägergas (106 ml/min). Die Säuren werden nach Verlassen der Säule in einer angeschlossenen CuO-Säule verbrannt; die gebildete Kohlensäure wird zur Trocknung über Magnesiumperchlorat geleitet und dann in einer Wärmeleitfähigkeitszelle bestimmt. Die im eigenen Labor angefertigte Apparatur wird ausführlich beschrieben und skizziert. — Wasser bis zu 50% in der Probe hat keinen signifikanten Einfluß auf die Trennleistung der Säule. Bei 125° C werden alle Säuren getrennt. Für eine quantitative Bestimmung wird eine Trennung der leicht siedenden Säuren unterhalb 125° C empfohlen und eine zweite oberhalb 125° C für die Komponenten $> C_5$. Aus *biologischem Material* sollen die Säuren als Alkalisalze in wäßriger Lösung extrahiert und diese mit 85%iger Phosphorsäure auf p_H 2 eingestellt werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 682—684 (1960). Western Regional Res. Lab., Agric. Res. Service, U.S. Dep. Agricult., Albany, Calif. (USA). A. Niemann

Fettsäuren. *Zur chromatographischen Trennung von niederen Fettsäuren* nimmt T. Seki[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2] eine Überführung der Säuren in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone vor, welche an einer mit Amberlite IRC 50

(H^+-Form) gefüllten Säule (⌀ 0,76 cm, Länge 118 cm) mit dem Lösungsmittelgemisch Methyläthylketon-Aceton-Wasser (2:1:9) getrennt werden können. Bei einer Eluierungsgeschwindigkeit von 4,5 ml/Std werden bei 28–31° C Fraktionen von je 3,1 ml aufgefangen, die mit dem Lösungsmittel zu 3,5 ml aufgefüllt und in einem Spektralphotometer bei 340 nm photometriert werden. Unter den vorstehenden Bedingungen können die isomeren Buttersäuren sowie die 4 isomeren Pentancarbonsäuren getrennt werden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 376–377 (1960). Dep. Genetics, Osaka Univ. Med. School, Osaka (Japan). — [2] J. Biochemistry (Tokyo) **45**, 855 (1958); vgl. diese Z. **172**, 213 (1960). H. Garschagen

Zur Systematik der papierchromatographischen Trennung von Fettsäuregemischen. H. P. Kaufmann und Z. Makus[1] geben in einer ausführlichen Arbeit (51 Zitate) nach grundsätzlichen Überlegungen über geeignete papierchromatographische Systeme Beispiele von Trennungen der gerad- und ungeradzahligen Fettsäuren im Bereich von C_7–C_{28} im System Undecan-Essigsäure. Sie untersuchen das Auftreten der sogenannten „kritischen Paare" der Fettsäuren und ermitteln empirische Gesetzmäßigkeiten, die ihren Ausdruck in der „papierchromatographischen Wertzahl" finden. Letztere ist definiert als $pcW = n - 2m$, wobei n die Anzahl der Kohlenstoffatome und m die Anzahl der Doppelbindungen der Fettsäure ist. Fettsäuren mit gleichen papierchromatographischen Wertzahlen geben im System Undecan-Essigsäure kritische Paare. Diese Gesetzmäßigkeit trifft auch für Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen und Fettsäuren mit einem Cyclopentan- bzw. Cyclopentenring zu. — Zur Trennung von kritischen Paaren werden von den Verff. vor allem die Hydrier-Differenz-Methode[2,3] und das Kupfer-Quecksilber-Verfahren[4] empfohlen. — Über Versuche mit anderen Lösungsmittelsystemen zur Vermeidung kritischer Paare wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

[1] Fette u. Seifen **62**, 153–160 (1960). Dtsch. Inst. Fettforsch., Münster, Westf. — [2] Kaufmann, H. P., u. A. A. Karabatur: Nahrung **2**, 61 (1958). — [3] Kaufmann, H. P., u. D. K. Chowdhury: Chem. Ber. **91**, 2117 (1958). — [4] Kaufmann, H. P., u. H. Schnurbusch: Fette u. Seifen **60**, 1046 (1958); vgl. diese Z. **169**, 452 (1959); **175**, 458 (1960). H. Garschagen

Fettsäureester. *Zur Gas-flüssig-Chromatographie von Fettsäureestern* benutzt B. M. Craig[1] o-Phthalsäure-Äthylenglykol-polyester. Dieser Polyester läßt sich nach einem Verfahren von R. F. Fischer[2] herstellen und ist ohne Umkristallisation verwendbar. Verf. löst den Polyester in Chloroform und trägt ihn auf 40–60 mesh säuregewaschenes Firebrick C-22 im Volumenverhältnis 1:4,5 auf. Die Methylester von Rübsamenöl bzw. von Leinöl werden an einer Säule von 2,44 m Länge und 0,48 cm ⌀ bei 215° C unter einem Heliumfluß von 50 ml/min getrennt. Der beschriebene Polyester hat eine 3–6fache größere Kapazität als aliphatische Polyester und dürfte sich auch für präparative Trennungen eignen.

[1] Chem. and Ind. **1960**, 1442. Prairie Reg. Lab., Nat. Res. Council, Saskatoon, Saskatchewan (Canada). — [2] J. polymer. Sci. **44**, 155 (1960). R. Fresenius

Methylester von Fettsäuren, die immer mehr für analytische, hauptsächlich gas- und papierchromatographische Untersuchungen der Fettsäuren herangezogen werden, kann man nach H. Schlenk und J. L. Gellerman[1] vorteilhaft mit Diazomethan in 10% Methanol enthaltendem Äther darstellen. Die Reaktion verläuft wesentlich schneller als in reinem Äther und ist bei der angegebenen Methanolkonzentration fast augenblicklich quantitativ. Dadurch ist die Methode besonders für Mikroanalysen geeignet. Für die Veresterung benutzt man eine Apparatur aus 3 Reagensgläsern mit Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr, die hintereinandergeschaltet sind. Die Veresterung wird im Stickstoffstrom vorgenommen. Im

1. Reagensglas (16×150 mm) wird der Stickstoff (6 ml/min) mit Äther beladen, im 2. Reagensglas wird in üblicher Weise in ätherischer Lösung aus *N-Methyl-N-nitroso-p-toluylsulfonamid* (das bei radiometrischen Analysen in der Methylgruppe mit ^{14}C markiert ist) das *Diazomethan* entwickelt. Der Stickstoffstrom überführt das Diazomethan in das 3. Reagensglas, das 5—30 mg Fettsäuren in 2 ml 10% Methanol enthaltendem Äther gelöst enthält. Die ganze Veresterung dauert etwa 10—12 min. Die Veresterungslösung ist dann direkt verwendbar für gas- und papierchromatographische Untersuchungen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1412—1414 (1960). The Hormel Inst., Univ. Austin, Minn. (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Die gaschromatographische Untersuchung von Methylestern der gesättigten Fettsäuren C_6—C_{14} führen J. V. KILLHEFFER jr. und E. JUNGERMANN[1] durch. Die Verbindungen werden an einer 1,20 m langen Stahlsäule (0,6 cm ⌀) mit Craig-Polyester auf Chromosorb W mit Helium als Trägergas (70 ml/min) bei 210° C getrennt. Der Gaschromatograph ist ein Podbielniak Chromacon, Ser. 9580, mit 1 mV-Minneapolis-Honeywell-electronic-recorder. Der Detektor (Wolframdraht) arbeitet mit 12,4 V und 315 Milliamp. bei 220° C. Die Probemenge beträgt 2 µl. Die am Detektor abgelesenen Werte (Peakfläche) sind linear abhängig vom Molekulargewicht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stehen in Übereinstimmung mit den Angaben von D. M. ROSIE und R. L. GROB[2].

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 456—458 (1960). Armour Ind. Chem. Comp., Chicago, Ill. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **29**, 1263 (1957); vgl. diese Z. **162**, 133 (1958). MARGOT ZIMMERMANN

Analyse von Oligosacchariden. G. L. MILLER[1] trennt *Malto-* und *Cellodextrine* mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad an Chromatographiesäulen. Die Füllung ist eine Mischung von 40 g Darco G 60 (Atlas Powder Comp., Wilmington, Del.) und 40 g Celite 545 (Johns-Manville Co., New York, N.Y.), die mit 320 ml einer Lösung von 2,5% technischer Stearinsäure in abs. Äthanol gemischt, abgesaugt, in 320 ml 50%igem Äthanol, gesättigt mit Stearinsäure, suspendiert, filtriert, in 200 ml Wasser suspendiert und über $CaCl_2$ getrocknet wird. Die Mikrosäule von 5 cm Länge und 1 cm ⌀ wird mit 500 mg dieser Adsorptionsmasse gefüllt und mit 2 bis 3 ml 20%igem Äthanol benetzt. Durch fünfmaliges Waschen mit 0,5 ml Wasser wird der Alkohol entfernt. Der Autor trennt saure Hydrolysate von Cellulose[2], Mischungen reiner Zuckerkomponenten sowie Oligosaccharide aus enzymatischen Hydrolysaten von Laminarin und Dextran. Die Säule wird mit 0,2 ml dieser Proben beschickt, gefolgt von 0,1 ml Wasser. Nach Überschichtung mit 2 ml Wasser beginnt die Elution mit Wasser-Äthanol-Gemisch kontinuierlich steigender Alkoholkonzentration. (Im Mischgefäß zu Anfang reines Wasser, im Vorratsgefäß reiner Alkohol.) Die Tropfgeschwindigkeit wird auf 1 Tr./min eingestellt. Nach 15 Std ist die langsamste Komponente, Celloheptaose eluiert. Die einzelnen Kohlenhydratfraktionen (10 Tr.) werden mit 3 ml einer Lösung von 0,2% Orcin in 70%iger Schwefelsäure gemischt und 20 min auf 100° C erhitzt. Nach Abkühlung auf 20° C wird bei 550 nm die Absorption gemessen. — Die einzelnen Oligosaccharide treten bei An- oder Abwesenheit von Homologen stets in den gleichen Fraktionen aus. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten ist bei Benutzung empirisch ermittelter Korrekturfaktoren weitgehend reproduzierbar (± 5%). Von wiederholter Benutzung der Säulenfüllung wird abgeraten.

[1] Analyt. Biochem. (N.Y.) **2**, 133—140 (1960). Pioneering Res. Div., Quarterm. Res. & Eng. Command US Army, Quarterm. Res. Engng. Center, Natick, Mass. (USA). — [2] MILLER, G. L., J. DEAN u. R. BLUM: Arch. Biochem. Biophysics, im Druck (1960). A. NIEMANN

Über die Reduktion aromatischer Nitrogruppen während der Säurehydrolyse in Anwesenheit von Kohlenhydraten und ihre Bedeutung für die *colorimetrische Bestimmung von ε-Dinitrophenyllysin* berichten V. Handwerck, E. Bujard und J. Mauron[1]. Verff. bestätigen an einigen Beispielen die bekannte Reduktion aromatischer Nitrogruppen unter obigen Bedingungen. Wenn man aber *Milch* mit Fluordinitrobenzol behandelt, den Überschuß entfernt und sauer hydrolysiert, erhält man annähernd den theoretischen ε-Dinitrophenyllysinwert. Hydrolysiert man aber synthetisches ε-Dinitrophenyllysin mit der entsprechenden Menge Milch, werden über 50% zerstört. Diese Verhältnisse sollen noch untersucht werden.

[1] Biochemic. J. **76**, 54P—55P (1960). Res. Lab. Nestle's Products, Vevey (Schweiz). E. Müller, Würzburg

Die Trennung von Phenolderivaten kann nach T. Seki[1] besonders gut an Kationenaustauschern vorgenommen werden. Es eignen sich die Typen Amberlite IR 112 (Na^+-Form, 150—240 mesh, mit 6 n Salzsäure und 2 n Natronlauge gewaschen), Duolite C 25 (200—300 mesh, vorbehandelt nach[2]) und Amberlite IRC 50 (200—300 mesh, vorbehandelt nach[3]), von dem zur teilweisen Veresterung 60 ml mit 600 ml Äthanol-Methanol-1 n Salzsäure (6:2:5) 40 Std am Rückfluß gekocht werden. Es werden 6 verschiedene Elutionsmittel verwendet: *A.* 25 ml Benzylalkohol in 1 Liter Pufferlösung aus 21,0 g Citronensäuremonohydrat, 6,0 g NaOH in Wasser, mit 2 n Salzsäure auf p_H 4,00 ± 0,02 eingestellt und auf 1 Liter verdünnt. *B.* 250 ml Methyläthylketon in 1 Liter desselben Puffers. *C.* 250 ml Äthanol in 1 Liter desselben Puffers. *D.* Methanol-Äthanol-0,1 n Salzsäure (1:3:4). *E.* 9,3 g $NaHCO_3$, 8,5 g Na_2CO_3 und 0,5 g ÄDTA zu 1 Liter in Wasser gelöst (p_H 9,70 ± 0,02). *F.* 4,2 g $NaHCO_3$, 3,1 g Na_2CO_3 und 0,25 g ÄDTA zu 1 Liter in Wasser gelöst (p_H 9,65 ± 0,02) und mit 200 ml Äthanol versetzt. Das Phenolgemisch wird im geeigneten Elutionsmittel gelöst und 1 ml davon auf die Kolonne gegeben, die vorher mit Lösungsmittel gespült worden ist. Das Eluat wird in Fraktionen zu je 40 Tr. in 3,5 ml-Gläschen aufgefangen. *Zur quantitativen Analyse* werden bei Dihydroxyverbindungen die Fraktionen mit dem verwendeten Lösungsmittel, bei *Phenol, Kresolen* und *tert. Butylphenol* mit 0,5 n Natronlauge und bei Nitrophenolen mit 10%iger Natriumcarbonatlösung auf 3,5 ml aufgefüllt und spektrophotometrisch vermessen. Die *isomeren Nitrophenole* können an Amberlite IR 112 mit *A* bzw. an Duolite C 25 mit *B* getrennt werden. *Dihydroxybenzole* trennt man an Duolite C 25 mit *C* und ein *Gemisch aus Dihydroxybenzolen, Phenol* und *alkylierten Phenolen* an Amberlite IRC 50 mit *D*. Zur Trennung der *isomeren Kresole* eignet sich Amberlite IR 112 mit *E*, während an Duolite C 25 mit *F* lediglich *m-Kresol* von den anderen Kresolen und Phenol abgetrennt wird.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 6—10 (1960). Dep. Genetics, Osaka Univ. Med. School, Osaka (Japan). — [2] Seki, T., K. Inamori u. K. Sano: J. Biochemistry (Tokyo) (im Druck). — [3] Seki, T.: J. Biochemistry (Tokyo) **45**, 855 (1958); vgl. diese Z. **172**, 213 (1960). Margot Zimmermann

Die Verwendung von stabilisierten Diazosalzen als Sprühreagentien für die Papierchromatographie von Phenolen und aromatischen Aminen schlagen I. A. Pearl und P. F. McCoy[1] vor. 30 handelsübliche Diazosalze werden an 20 verschiedenen Phenolen geprüft. Von den 1200 möglichen Kombinationen werden die Farbreaktionen der wichtigsten angegeben. Die Probeflecke werden mit 50 bis 100 µg Phenol in 4%iger acetonischer Lösung auf Whatman-Papier Nr. 1 hergestellt, mit Ammoniak bedampft und mit 0,05%iger Diazosalzlösung besprüht. Die auftretenden Farben sind unabhängig von der angewendeten Substanzmenge. Nach 30 min kann das Papier noch mit gesätt. Natriumcarbonatlösung besprüht werden, wobei wieder andere Farben auftreten. Die Anfärbbarkeit mit dem Diazo-

reagens wird wesentlich verbessert, wenn der Probefleck zunächst mit einem der üblichen Phenol-Laufmittel (z.B. Butanol-Pyridin-Wasser, 10:3:3) entwickelt wird.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1407—1410 (1960). The Inst. of Paper Chemistry, Appleton, Wis. (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Die Identifizierung primärer aromatischer Amine nach Überführung in Arylazo-β-naphthole nehmen J. GASPARIČ, M. NOVOTNÁ und M. JUREČEK[1] durch Ermittlung des Schmelzpunktes und auf Grund des papierchromatographischen Verhaltens vor. — Zur *präparativen Herstellung* der Azofarbstoffe werden 0,01 Mol Amin in salzsaurer Lösung diazotiert, anschließend mit alkoholischer β-Naphtholösung gekuppelt und die Farbstoffe nach dem Absaugen und Waschen bei 80° C getrocknet. Es werden 4 verschiedene Ausführungsarten zur Herstellung der Azofarbstoffe beschrieben. — Für die *papierchromatographische Untersuchung* werden die Arylazo-β-naphthole im Mikromaßstab wie folgt hergestellt: Zu der Lösung einiger Milligramm Amin in 3 ml 2 n Salzsäure gibt man unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise 1 n Natriumnitritlösung, bis ein Tropfen des Reaktionsgemisches an Kaliumjodid-Stärke-Papier augenblicklich eine blauviolette Färbung liefert. Die gekühlte Diazoniumsalzlösung wird langsam unter Schütteln in 50 ml einer 2%igen β-Naphthollösung in 2 n Natronlauge gegeben, das Gemisch 30 min in Eis stehen gelassen und hierauf der ausgeschiedene Farbstoff mit der erforderlichen Menge Chloroform ausgeschüttelt. Die derart erhaltene Lösung wird auf das Chromatogramm aufgetragen. — Für die Papierchromatographie werden folgende Fließmittelsysteme verwendet: Dimethylformamid-Hexan, Paraffinöl-Äthanol-Ammoniak (4:1), Paraffinöl-Äthanol-Wasser (4:1), Paraffinöl-85%ige Essigsäure und 1-Bromnaphthalin-90%ige Essigsäure. — Die Imprägnierung erfolgt durch Durchziehen eines Streifens Whatman-Papier Nr. 3 durch eine äthanolische Lösung von Dimethylformamid oder eines Streifens WF 1-Papier (Papierfabrik Niederschlag) durch 10%ige Hexanlösung von Paraffinöl oder durch 10%ige methanolische Lösung von 1-Bromnaphthalin auf die übliche Art. Die Arylazo-β-naphthole werden auf die Chromatogramme in Mengen zu 15 μg in Form der Aceton-, Chloroform- oder Benzollösungen aufgetragen. Die Entwicklung erfolgt absteigend bei einer Temperatur von 18—22° C. — Von 35 Aminen werden die Schmelzpunkte und das papierchromatographische Verhalten in den verschiedenen Fließmittelsystemen ermittelt.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 2757—2764 (1960). Forsch.-Inst. f. org. Synthesen, Pardubice-Rybitví und Inst. analyt. Chem., Techn. Hochschule f. Chemie, Pardubice (ČSSR). H. GARSCHAGEN

Die papierelektrophoretische Trennung von Hexan-Hexolen und Inosit-Oxydationsprodukten führen M. TRAISNEL und P. BALATRE[1] unter Zuhilfenahme der Bor-Komplexe dieser Substanzen aus. — *Arbeitsweise.* Man tränkt 31×4 cm große Streifen von Whatman-Papier Nr. 1 mit einer 0,017 m Lösung von 6,55 g Borax/l vom p_H 9,0 oder mit einer 0,05 m Lösung von 19,07 g Borax/l vom p_H 9,2 und führt die Elektrophorese mit einer Spannung von 325 V, entsprechend 12 V/cm und 8 Milliamp., entsprechend 2 Milliamp./cm Stromstärke während 3 Std bei Verwendung von 0,05 m Boraxpuffer bzw. 5 Std bei Verwendung von 0,017 m Boraxpuffer aus. Zur Sichtbarmachung der Substanzflecken besprüht man die luftgetrockneten Pherogramme, erforderlichenfalls zweimal nacheinander, mit einer 1%igen Lösung von Bromthymolblau in 95%igem Alkohol, wobei die Flecken mit gelber Farbe auf blauem, bzw. in der Nähe der Anode auf grünem Grunde erscheinen. Die Erfassungsgrenze für die im folgenden angeführten Stoffe beträgt 0,1 mg. Setzt man die Laufstrecke von Glucose gleich 1, so lassen sich folgende Werte (Reihenfolge der Zahlen: 0,017—0,05 m Boraxpuffer) messen

(Tabelle im Original): Scyllit-Inosit(-I) 0; 0. Meso-I 0,51; 0,73. Epi-I 0,59; 0,98. D(L)-I 0,47; 0,98. Muco-I 0,74; 0,66. Allo-I 0,84; 0,76. Cis-I 0,76; 0,93. Scyllo-meso-Inososе 1,87 (2 Std); 1,02. Epi-meso-Inososе 0,90 (2 Std); 0,83. Tetrahydroxychinon 0,17; 0,37. Natriumrhodizonat 0,17; 0,36. Natriumcroconat +2; 2,38 (1,5 Std). Mannit 0,98; 1,06. Sorbit 0,97; 1,07. Dulcit 1,09; 1,11.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **42**, 151—157 (1960). Lab. Pharm. Galen., Fac. Med. et Pharm., Lille (Frankreich). K. Söllner

Aromatische Ester. E. M. Emery[1] untersuchte die *Massenspektren von sieben homologen Serien aromatischer Ester*, insgesamt 25 aliphatische Ester aromatischer Säuren und 17 aromatische Ester aliphatischer Säuren. Es werden die vollständigen Patterns der *Benzyl-, β-Phenyläthyl-, Cinnamyl-formiate bis -isovalerianate und der Methyl-, äthyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamyl-benzoate, -cinnamate, -salicylate und -phthalate* mitgeteilt. Ein Teil der mitgeteilten Spektren wurde bereits früher von F. W. McLafferty und R. S. Gohlke[2] gebracht.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1495—1506 (1960). Corporate Res. and Develop., Colgate-Palmolive Co, Jersey City, N.J. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 2076 (1959); vgl. diese Z. **176**, 452 (1960). J. Rasch

Zur Trennung stereoisomerer Menthole empfehlen H. J. Petrowitz, F. Nerdel und G. Ohloff[1] die Anwendung der Gasverteilungschromatographie nach A. T. James und A. J. P. Martin[2]. Neben Diäthyl-hexylsebacinat, Siliconöl und Polyäthylenglykol war Di-n-decylphthalat als stationäre Phase am besten geeignet. Trägergas war Helium mit 40 ml/min, die günstigste Arbeitstemperatur lag bei 180° C. Die Säulenlänge des Fraktometers der Fa. Perkin-Elmer, Modell 116 betrug 2 bzw. 4 m. Die Stereoisomeren des Menthols erschienen in der Reihenfolge ihrer Dampfdrucke. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgte a) durch Ausschneiden der Peaks und Wägung der Papierstücke, b) durch Berechnung nach der Näherungsformel von E. Cremer und R. Müller[3]: Peakhöhe mal Halbwertsbreite. — Engere Mischungsverhältnisse als 80:20 bei Menthol/Neomenthol wurden mit 1% Genauigkeit, Neomenthol/Isomentholgemische in jedem beliebigen Verhältnis bestimmt. Menthol und Isomenthol konnten nur in begrenztem Umfang getrennt und bestimmt werden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 351—358 (1960). Organisch-chem. Inst., Techn. Univ., Berlin und Lab., Fa. DRAGOCO, Holzminden. — [2] Biochemic. J. **50**, 679 (1952); vgl. diese Z. **142**, 449 (1954). — [3] Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **55**, 217 (1951). A. Niemann

Derivate des Pyridins, Chinolins und Indols sowie Aromaten trennen J. Janák und M. Hřivnáč[1] an den Trennflüssigkeiten Reoplex 400, Apiezon L und Silicon E 301. Die relativen, auf Chinolin bezogenen Retentionsvolumina werden bei 200° C mit Wasserstoff als Trägergas bestimmt. Je 20—30% der Trennflüssigkeiten sind auf Celite (Johns Manville C 545) aufgebracht worden. In einer Tabelle im Original sind die Retentionsvolumina von mehr als 30 Verbindungen zusammengestellt. Die Retentionsvolumina werden im Zusammenhang mit der Struktur der Verbindungen diskutiert. Die wenig polaren Aromaten werden an der polaren Phase (Reoplex) viel weniger zurückgehalten als die stärker polarisierbaren Heterocyclen. Auf diese Weise kann z.B. *Indol in Teerdestillaten* bestimmt werden unter Anwendung folgender Bedingungen: 20% Reoplex 400 auf Celite 545, Temperatur 200° C, H_2-Durchfluß 67 ml/min.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1557—1565 (1960). Lab. f. Gasanalyse, Tschechosl. Akad. Wiss., Brno (ČSSR). E. Bayer

Eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung von Piperazin in rohen Reaktionsgemischen als Piperazindiacetat beschreibt G. R. Bond jr.[1] Die Methode beruht darauf, daß Piperazin quantitativ und — mit Ausnahme einiger Homologe — selektiv aus verdünnten Lösungen in Aceton durch Zugabe von mindestens der theoretisch benötigten Menge Eisessig als leicht abfiltrierbares kristallines Diacetat ausgefällt wird. Verdünnte Lösungen von Stoffen, die teilweise als Nebenprodukte in rohem Piperazin auftreten, wie Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Äthanolamin, Triäthylendiamin, Pyrazin, Alkylpyrazine, Pyridin oder 2-Methyl-5-äthylpyridin, sowie Diphenylpiperazin, 1,4-bis(2-hydroxypropyl)-2-methylpiperazin, N-aminoäthylpiperazin und N,N′-dimethylpiperazin geben mit Eisessig keine oder nur ölige (in zusätzlichem Aceton lösliche) Abscheidungen. Einige Homologe des Piperazins, wie 2-Methylpiperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 2,6-Dimethylpiperazin, 2,3,5,6-Tetramethylpiperazin und N-Methylpiperazin in Aceton geben mit Eisessig Fällungen, die aber teilweise unvollständig sind. Verf. untersucht außerdem die Eignung anderer Lösungsmittel und anderer Fettsäuren zur Fällung. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen und zur Homogenität verrührt, wobei Überhitzung und unnötiger Zutritt von Luft vermieden werden müssen. 1,0—3,0 g der Substanz werden in wenig säurefreiem Aceton (oder in nicht mehr als 5 ml Methanol oder Äthanol) aufgelöst und im 100 ml-Meßkolben mit Aceton zur Marke aufgefüllt. Abnahmen von 25 ml werden mit 25 ml Aceton verdünnt, mit 0,35—1,05 ml Eisessig versetzt (Theorie: 1,4 g Essigsäure je Gramm Piperazin), mit einem Glasstab verrührt und mit Uhrglas bedeckt wenigstens 5 min stehen gelassen. Ein großer Überschuß an Essigsäure muß vermieden werden. Filtriert wird durch einen gewogenen Glasfiltertiegel von mittlerer Porengröße. Nachgewaschen und gespült werden Niederschlag und Becherglas mit 4—5 5 ml-Portionen Aceton. Dann saugt man noch Luft durch, um überschüssiges Lösungsmittel zu vertreiben, trocknet im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure (15—20 min) und wägt. Das Filtrat wird auf Vollständigkeit der Fällung durch Zugabe von 0,1 ml Eisessig und Reiben der Becherglaswand mit dem Glasstab geprüft. Der Umrechnungsfaktor auf Piperazin beträgt 0,4175.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1332—1334 (1960). Houdry Process Corp., Marcus Hook, Pa. (USA). R. Fresenius

Für die Bestimmung von Hexahydro-1,3,5-trinitro-s-triazin (RDX) in Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-s-tetrazin (HMX), bzw. seine Abtrennung benutzten S. K. Yasuda und R. N. Rogers[1] die Verteilungschromatographie auf Papier. Von 8 genannten Phasengemischen, die sich bei der Trennung von Nitraten des Pentaerythrits[2] bewährten, wählten sie das System Formamid/1,2-Dichloräthan. Nach Elution mit Hilfe von 1,2-Dichloräthan wurde RDX colorimetrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* Streifen von Whatman 3MM-Papier werden mit 1,2-Dichloräthan vorgewaschen und in eine 50%ige Lösung (v/v) von Formamid in Aceton getaucht. Der Überschuß wird durch Ablöschen oder mit einem Gummiquetscher entfernt. Das Aceton läßt man bei Raumtemperatur verdampfen. Die Streifen werden auf eine Länge von 14 cm zugeschnitten und am unteren Ende mit einer Spitze versehen. Von einer 1%igen Lösung der Analysensubstanz in Aceton werden etwa 10—40 μl aufgetragen. In einer geeigneten Chromatographiekammer, deren Trog von 1,9 cm Höhe bis zur Hälfte mit 1,2-Dichloräthan gefüllt wird, kann RDX in 2—2,5 Std eluiert werden. Die Vollständigkeit der Elution wird an parallelen Teststreifen durch Besprühen mit Franchimont-Reagens[2] festgestellt. Die colorimetrische Bestimmung wird mit einem aliquoten Teil des Eluats vorgenommen. Etwa 0,5 ml davon gibt man in einen 10 ml-Meßkolben und fügt 3 ml Wasser hinzu. Durch Erhitzen auf 100° C unter Schütteln wird 1,2-Dichloräthan entfernt; hält man hierbei stets die gleiche Zeit ein, so bleiben etwa 2 ml Wasser zurück. Zu

der abgekühlten Lösung werden 0,1 ml einer 0,1%igen Lösung von 2,7-Dihydroxynaphthalin in 95%igem Äthylalkohol gegeben und das Volumen langsam mit konz. Schwefelsäure unter häufigem Schütteln aufgefüllt. Nach 15—20 min ist die Farbentwicklung beendet, die Absorption wird bei 540 nm gegen eine Blindlösung gemessen. Eventuell entstandene Blasen von Kohlensäure müssen vorher durch leichtes Schütteln entfernt werden. Die Eichkurve wird für einen Bereich von 0—4 μg RDX hergestellt unter Verwendung einer Standardlösung von „Woolwich-Process (99 + %) RDX" in 1,2-Dichloräthan, das mit Formamid gesättigt ist.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 910—911 (1960). Univ. California, Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, N. M. (USA). — [2] Malmberg, E. W., K. N. Trueblood u. T. D. Waugh: Analyt. Chemistry **25**, 901 (1953). A. Niemann

---

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Eine Methode zur Calcium- und Magnesiumbestimmung mit ÄDTA in Lebensmittelproben beschreiben H. J. Niemöller und H. Beindorf[1]. Die Verff. entfernen mit Zinnsäure das störende Phosphat nach der von R. E. Ling[2] angegebenen Methode und bestimmen bei Anwesenheit von viel Magnesium das Calcium durch Rücktitration, indem sie vor dem Alkalisieren einen Überschuß ÄDTA zugeben, der dann mit eingestellter Ca-Salzlösung zurücktitriert wird. Im übrigen lehnt sich die angegebene Vorschrift eng an die von Merck empfohlene[3] an.

[1] Mitt.-Bl. Ges. Dtsch. Chem. Lebensmittelchem. gerichtl. Med. **14**, 109—112 (1960). Städt. Lebensmittelunters.anst. u. Inst. f. Lebensmittelchem. Gelsenkirchen. — [2] Z. Lebensmittelunters. u. -Forsch. **109**, 511 (1959); vgl. auch diese Z. **167**, 370 (1959). — [3] E. Merck AG., Darmstadt, Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex. Klaus Brodersen

Für die analytische Beurteilung Südtiroler Weine liefern A. F. Lindner und A. Patschky[1] umfassendes Zahlenmaterial aus den Jahren 1956—1959. Von einfachen und Ausleseweinen der verschiedensten Lagen werden die analytischen Merkmale bestimmt. Für die Bestimmung des Glycerins und des 2,3-Butylenglykols werden die Methoden von H. Rebelein[2,3] herangezogen. Die von Rebelein gemachten Angaben über den Richtwert für das Glycerin-Buthylenglykol-Verhältnis und den K-Wert[3] werden vollauf bestätigt.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **56**, 159—167 (1960). Staatl. Chem. Untersuch.-Anst. München. — [2] Z. Lebensmittelunters. u. -Forsch. **105**, 296 (1957); vgl. diese Z. **159**, 308 (1957/58). — [3] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **54**, 297 (1958); vgl. diese Z. **169**, 197 (1959). Margot Zimmermann

Eine Glycerinbestimmungsmethode in Wein, die auf der Skraupschen Chinolinsynthese beruht, beschreiben J. Eisenbrand und M. Raisch[1]. Die Bestimmung des Chinolins erfolgt fluorimetrisch unter Benutzung der Linien der Gruppe 313 nm mit einem Spektralphotometer. — *Arbeitsweise.* Zu 1 ml eines zehnfach verdünnten Weines (0,1 ml Wein) gibt man nacheinander 1,1 ml konz. Schwefelsäure und 0,250 g der Reaktionsmischung (20,0 g Anilinsulfat + 5,0 g Natrium-m-nitrobenzolsulfonat) in ein mit eingeschliffenem Steigrohr versehenes Reagensglas. Nach Umschütteln setzt man dieses zusammen mit anderen in gleicher Weise angesetzten Proben mit Hilfe eines Einsatzes in ein Ölbad von 150—160° C und läßt die Temperatur 30 min unter Umrühren des Bades einwirken. Nach Abkühlung wird das

Reaktionsgemisch quantitativ mit gesätt. Natriumsulfatlösung (etwa 25 ml) in den Destillierkolben von PARNASS-WAGNER gespült. Nach vorsichtiger Zugabe von 10 ml 70%iger Kalilauge wird mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird in einem 100 ml-Meßkolben, der 10 ml 1 n Schwefelsäure enthält, aufgefangen, wobei das Destillationsrohr in die Schwefelsäure eintaucht. Es wird bis zur Marke destilliert. Anschließend wird nach Umschütteln das Destillat mit 0,1 n Schwefelsäure so lange verdünnt, bis die Fluorescenzintensität in den Bereich der Eichkurve fällt. Bei Weinen ist dazu eine Verdünnung von 1 : 10, bei größerem Glyceringehalt eine Verdünnung von 1 : 100 erforderlich. Die Eichkurve verläuft für 0,1—1 μg/ml geradlinig. Die Schichtdicke beträgt 2,3 cm und die Messung wird mit dem Spektralphotometer Spepho der Firma Zeiss durchgeführt. Die Methode ist für Serienanalysen auch im Mikromaßstab durchführbar und stimmt mit den Ergebnissen der Perjodatmethode nach H. REBELEIN[2] gut überein.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **56**, 257—260 (1960). Chem. Untersuchungsamt f. d. Saarland, Saarbrücken. — [2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 296 (1957); vgl. diese Z. **159**, 308 (1957/58). B. ROSSMANN

Zur mikrobiologischen Bestimmung des Vitamins B_{12} stützen sich D. MÜCKE und W. DUMMLER[1] auf *Poteriochromonas stipitata Scherffel* als Testorganismus, der in seiner Empfindlichkeit nur noch von Euglena gracilis übertroffen wird, dafür aber spezifisch für Benzimidazol-cobalamine ist und die mit der Verwendung von Ochromonas malhamensis verbundenen Nachteile nicht besitzt. Die Verff. benützen ein vollsynthetisches Nährmedium, bebrüten bei 28° C im Dunkeln und bestimmen nach 96 Std die Protozoendichte nephelometrisch.

[1] Pharmazie **15**, 305—307 (1960). Physiol.-chem. Inst., Univ. Rostock. L. ACKER

5. Toxikologische Analyse

Die Vorteile der Anwendung der Gaschromatographie für toxikologische Untersuchungen und im kriminalistischen Labor besprechen W. J. CADMAN und T. JOHNS[1]. Nach einer Einführung in die Grundlagen und Arbeitsweise der Gaschromatographie werden an einigen Anwendungsbeispielen die Möglichkeiten aufgezeigt. Danach ist diese Methode besonders geeignet zur Bestimmung von *Alkohol in Blut und ausgeatmeter Luft*, zur *Aufklärung von Vergiftungsfällen* mit *Cyclopropan*, *H_2S*, *CS_2*, *CO*, *Äthylchlorovynol* (Placidyl) u. a. giftigen Gasen und zur Untersuchung von *Brandstiftung* mit Benzin und dessen Diebstahl.

[1] J. forensic. Sci. **5**, 369—385 (1960). County of Orange, Santa Ana, Calif. (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Flüchtige organische Substanzen (*Toluol*, *Benzol*, *Methanol*, *Kohlenmonoxid*, *Chloroform*, *Tetrachlorkohlenstoff* u. a.) lassen sich nach Mitteilung von M. FELDSTEIN[1] in Konzentrationen von 20—50 μg/ml *infrarot-spektralphotometrisch* bestimmen, wenn man die zum *Beckman IR-4-Gerät* gehörende Zelle mit 10 m wirksamer Küvettenlänge verwendet, die durch Spiegelung erreicht wird. Noch kleinere Mengen bis zu 0,3 μg lassen sich mit Hilfe der *Gas-flüssig-Verteilungschromatographie* erfassen. Der Verf. behandelt eingehend die *forensische Chemie* interessierende Nachweisverfahren mit diesen Hilfsmitteln.

[1] J. forensic Sci. **5**, 266—275 (1960). Bay Area Air Pollution Control District, Mission Street, San Francisco, Calif. (USA). KLAUS BRODERSEN